Über neuartige chinoide Verbindungen

Ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Benzolkern-Substitution

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. bayerischen Ludwig-Maximilians-Universität

in München

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

vorgelegt im Dezember 1910

von

Ernst Wecker

aus Heilbronn

Nördlingen 1911

C. H. Beck'sche Buchdruckerei

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Heinrich Wieland, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545824_0068

Inhalt.

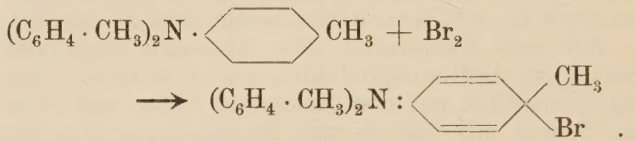
	Seite
Einleitung	1
I. Teil. Bromierung aromatischer Amine	3
1. Die tertiären Amine	3
2. Die sekundären Amine	5
3. Die primären Amine	7
p-Anisidin	9
p-Dimethylanisidin	12
II. Teil. Die Oxydation von Diphenylhydrazin	17
Experimentelles	23
I. Teil. Bromierung aromatischer Amine	23
1. Die tertiären Amine	23
p-Tritolylamin und Brom	23
p-Trianisylamin	25
p-Methoxy-triphenylamin	28
2. Die sekundären Amine	29
p-Methoxy-diphenylamin	29
p-Dianisylamin	30
3. Die primären Amine	36
p-Anisidin und Brom	36
p-Dimethylanisidin	45
II. Teil. Die Oxydation von Diphenylhydrazin	57
Chinon-anil-diphenyl-hydrazon-Chlorhydrat aus Diphenyl-hydrazin und Hypochlorit	58
Synthese aus Tetraphenyl-hydrazin und Diphenyl-hydrazin	63
p-Oxy-o-chinonanil-diphenyl-hydrazon-Chlorhydrat	64
Dianilido-benzochinon-anilid	67
Anhang	68

Einleitung.

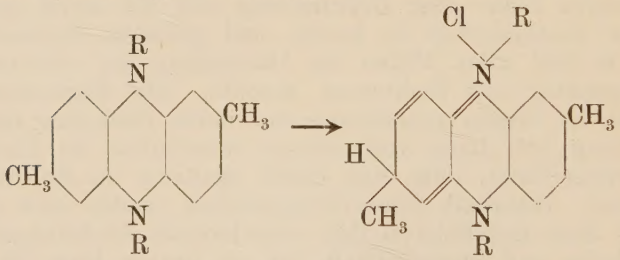
Bei der Untersuchung der Additionsreaktionen tetraarylierter Hydrazine entdeckte Wieland[1]) vor etwa drei Jahren, daß ebenso wie die Verbindungen dieser Körperklasse auch die tertiären aromatischen Amine imstande sind, sich mit Komplexen von allgemein negativem Charakter zu Additionsprodukten zu vereinigen. Dies gelang namentlich mit den Halogenen Chlor und Brom selbst, ferner mit Metall- und Metalloidchloriden wie Antimonpentachlorid, Phosphorpentachlorid, Eisen- und Aluminiumchlorid, die sich zu solchen Additionsreaktionen als besonders fähig erwiesen. Gemeinsame Merkmale aller dieser intermediären Produkte waren die intensive Blau- oder Grünfärbung und die meist geringe Beständigkeit in festem und gelöstem Zustand, die in fast allen Fällen die Darstellung bei niederer Temperatur zur Bedingung machte. Die allgemeine Form der Weiterveränderung war durch Rückgang der Färbung und damit verbundener Substitution im Kern gekennzeichnet, ohne daß dabei Spaltung im Molekül eintrat. Innerhalb dieser Körperklasse fanden sich je nach dem molekularen Bau verschiedene Abstufungen in Farbe und Beständigkeit vor, so konnte beim Triphenylamin auf Bromzusatz hin bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur einer Färbung wahrgenommen werden, vielmehr wurde das Brom sofort verzehrt unter Bromwasserstoffbildung, wie das beispielsweise auch beim Anilin der Fall ist. Wurde dagegen die gleiche Operation bei -15^0 vorgenommen, so zeigte eine intensive Grünfärbung an, daß der Bromierung im Kern eine labile Addition voranging. Noch übersichtlicher traten die Verhältnisse beim p-Tritolylamin zutage. Hier

[1]) Ber. 40, 4260 [1907].

konnte das primäre dunkelblaue Produkt in kristallisierter, wenn auch nicht direkt analysierbarer Form, für kurze Zeit wenigstens, isoliert werden. In diesem labilen Bromid lag nun eines jener primären Additionsprodukte vor, die ganz allgemein als einleitende Reaktionsstufe einer Benzolkernsubstitution aufgefaßt werden müssen. Zur Erklärung der Konstitution dieser farbigen Stickstoffsalze wurde die Umwandlung eines Benzolkerns in die chinoide Form als wahrscheinlich angenommen, entsprechend der Chinolimoniumstruktur:



Soweit waren die Verhältnisse von Wieland in den oben angeführten Untersuchungen schon geklärt worden, als seine darauffolgende Entdeckung der Perazine[1]) und ihrer tieffarbigen beständigen Neutralsalze



eine wichtige Stütze für diese Auffassung der salzartigen Additionsprodukte brachte; denn hier führten Bildung und Eigenschaften unabweisbar zur gegebenen Formulierung. Bei dem Interesse, das diese Vorgänge für das Problem der Benzolkernsubstitution darbieten, fiel mir die Aufgabe zu, diese Untersuchungen in der Reihe der triarylierten Amine fortzusetzen und weiterhin auch auf die sekundären und primären Amine auszudehnen.

---

[1]) Ber. 41, 3483 [1908].

Erster Teil.

Bromierung aromatischer Amine.

1. Die tertiären Amine.

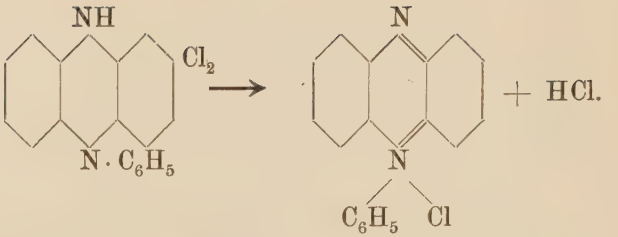
Im allgemeinen besitzt der mit drei starren Benzolkernen verbundene Stickstoff keine freie Affinität mehr; er zeigt sich sowohl zur normalen Salzbildung, als zur Aufnahme irgendwelcher negativer Addenden im großen und ganzen[1]) unfähig. Nun ist vom Benzolsystem aus ein kleiner Zuwachs an freier Bindungskraft möglich, wenn die Verschiebung der benzoiden Bindungsverhältnisse in die chinoide Form eintritt. Dieser Fall auf ein tertiäres aromatisches Amin übertragen, bedingt infolge Freiwerdens der Restaffinität des Benzolkerns eine Art Entlastung des Stickstoffs, wodurch dieser einen gewissen Betrag an freier Bindungsenergie gewinnt und damit als Angriffspunkt für eine neue Reaktion dienen kann. Diese Umwandlung eines Benzolkerns in seine chinoide Form bildet dann hier die Voraussetzung für den Uebergang des Stickstoffs in seine Ammoniumform:

gesättigt — ungesättigte Ammoniumform.

(Ar = Aryl)

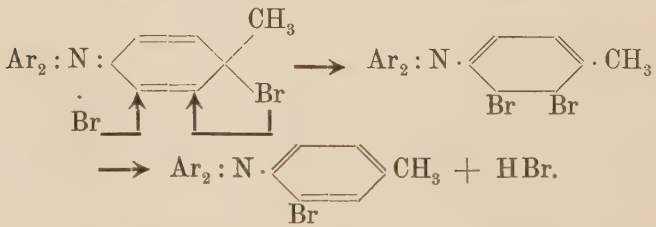
Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den quartären Phenazoniumsalzen, wo der triarylierte Stickstoff auch erst nach Entstehung des chinoiden Zustandes als Ammoniumstickstoff (unter Addition an die beiden H-Atome) die Salzbildung eingehen kann:

[1]) K. A. Hofmann beobachtete die Bildung farbloser Perchlorate bei Triarylaminen. Ber. 42, 2031 [1909].



Außerdem gehört hierher das charakteristische Beispiel der oben erwähnten Perazine, die, an und für sich neutrale Substanzen, vermöge der gleichen Zustandsänderung in die Salze der starken Basen übergehen können.

Durch diese Vorstellung wird auch der sekundäre Prozeß der Kernsubstitution in helleres Licht gerückt. Nach den herrschenden Anschauungen geht eine Substitution so vor sich, daß vorübergehende Addition an eine Doppelbindung stattfindet und nachherige Abspaltung erfolgt. Die Addition wird um so leichter erfolgen können, je mehr sich der Charakter der Doppelbildung dem einer Aethylendoppelbindung nähert; dies ist aber bei der Umwandlung eines benzoiden Systems in ein chinoides der Fall. Man wird daher in der Fähigkeit der tertiären aromatischen Amine, chinoide Anlagerungsprodukte zu bilden, das dynamische Moment für den Vorgang der Substitution erblicken dürfen; das am chinoiden System primär addierte Brom wird intramolekular an die reaktionsfähige Doppelbindung angelagert werden, etwa nach folgendem Prinzip:



Der Grundgedanke wird nicht alteriert durch die Tatsache, daß in den hier geschilderten Fällen meist

mehrfache Substitution stattfindet, doch wird eine genauere Formulierung erst möglich sein, wenn die schwierige Frage nach der Verteilung der Substituenten geklärt ist.

In dem konkreten Fall der Bromierung des Triphenylamins gestattete die hohe Zersetzlichkeit des primären Additionsprodukts seine Isolierung nicht mehr, ebensowenig bei dem einfach p-substituierten Diphenylanisidin, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$; dagegen gelang diese bei dem blauen Bromid des p-Tritolylamins, dessen indirekte Analyse die Anlagerung von drei Atomen Brom erkennen ließ, wobei dem dritten Brom der Charakter eines Perbromatoms zukommen dürfte. Die in Chloroformlösung äußerst rasch vor sich gehende Selbstzersetzung der isolierten Substanz führt zu einem dreifach bromierten Tritolylamin, daneben wird die äquimolekulare Menge der freien Base zurückgebildet:

$$2\,(C_6H_4 \cdot CH_3)_3 \cdot N\,Br_3 \longrightarrow (C_6H_3\,Br \cdot CH_3)_3\,N + (C_6H_4 \cdot CH_3)_3\,N + 3\,HBr.$$

Ganz entsprechende Verhältnisse ergaben sich beim p-Trianisylamin, mit dem wichtigen Unterschied allerdings, daß hier das primäre dunkelblaue Additionsprodukt, $(C_6H_4 \cdot O\,CH_3)_3\,N\,Br_3$, eine auffallend beständige Verbindung darstellt. In Chloroform gelöst, verwandelt sie sich erst nach einigen Tagen unter Bromwasserstoffentwicklung in Tribrom-trianisylamin und freies Trianisylamin. Dieser Verlauf der Kernsubstitution, bei dem also die Hälfte der Muttersubstanz zurückgebildet wird, ist auffallend, namentlich im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß auch bei Anwendung von nur zwei Atomen Brom das tribromierte Amin entsteht. In dieser Tatsache liegt ein deutlicher Hinweis auf eine sofort in den oben geschilderten Verhältnissen einsetzende Addition, denn bei einer progressiv verlaufenden Einwirkung des Broms wäre ein solcher Effekt nicht erklärlich.

2. Die sekundären Amine.

Die Substitutionsversuche mit Brom gaben auf die sekundären Amine übertragen insofern ein abweichendes

Resultat, als beim Diphenylamin und p-Ditolylamin keine primäre Farbäußerung mehr zu beobachten war. Hier kommt als Komplikation der bereits ausgesprochen basische Charakter des Stickstoffatoms (normale Salzbildung) hinzu, sodaß man daran denken könnte, diesem allein die Vermittlung der Bromaufnahme zuzuschreiben, wenn man nicht annehmen will, daß die erste Phase der Farbbildung infolge zu großer Umwandlungsgeschwindigkeit der subjektiven Wahrnehmung sich entzieht. Aber auch hier treten die bei den tertiären Aminen gefundenen Verhältnisse wieder in Erscheinung, wenn einer oder beide Benzolkerne in para-Stellung durch Methoxyl substituiert sind. Deshalb läßt sich schon bei dem einfach substituierten p-methoxy-diphenylamin, $CH_3 \cdot O C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, bei Einwirkung von Brom deutlich ein rasch veränderliches, blaugrünes Additionsprodukt beobachten. Es kann nicht gefaßt werden, enthält aber wahrscheinlich drei Atome Brom angelagert, weil auch bei Verwendung einer ungenügenden Brommenge ein tribromiertes Amin aus der Selbstzersetzung hervorgeht.

Wesentlich günstiger für die Isolierung eines Primärprodukts liegen die Verhältnisse beim p-Dianisylamin, $CH_3 \cdot O C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 O \cdot CH_3$. Hier war es unter bestimmten Bedingungen möglich, beim Arbeiten in absolut ätherischer Lösung, ein blaugrünes Dibromid zu isolieren, an dem die rapid verlaufende Kernbromierung in Chloroform sehr anschaulich verfolgt werden konnte; sie führt zum Dibromdianisylamin, während gleichzeitig bromwasserstoffsaures Dianisylamin und Bromwasserstoff entstehen:

$$2\,(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 NH \cdot Br_2 \longrightarrow (C_6H_3 Br \cdot O \cdot CH_3)_2 NH + (C_6H_4 O CH_3)_2 \underset{HBr}{NH} \cdot + HBr.$$

Das dibromierte Amin zeigt keine Neigung zur normalen Salzbildung mehr, vermag aber trotzdem weitere zwei Bromatome zu einem zweiten grünen, weit beständigeren Bromid anzulagern, das sich in Chloroformlösung mit viel geringerer Geschwindigkeit als das

erste zersetzt. Dabei lassen sich zwei Richtungen der Substitution im Kern auseinanderhalten. Einmal entstehen aus zwei Molekülen dieses primären Bromids ein Molekül Tetrabromdianisylamin, ein Molekül Dibromdianisylamin und zwei Moleküle Bromwasserstoff, entsprechend dem Verlauf der bisher besprochenen Selbstzersetzungen, bei denen stets ein Molekül der Ausgangsbase zurückgebildet wurde, andererseits findet aber auch einfache intramolekulare Bromierung statt, wie sie bei der oben aufgestellten Theorie als Leitprinzip verwendet wurde. Es entsteht und zwar als Hauptprodukt Tribromdianisylamin nach der Gleichung:

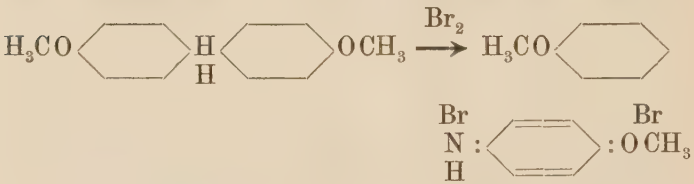
$$(C_6H_3BrO\,CH_3)_2 \cdot NH \cdot Br_2 \longrightarrow (C_6H_2Br_2 \cdot O\,CH_3) \cdot NH \cdot (C_6H_3Br\,O\,CH_3) + HBr.$$

Damit liegt in den Reaktionen des Dianisylamins, das auch mit Antimonpentachlorid ein schön kristallisiertes beständiges Additionsprodukt eingeht, ein charakteristisches Beispiel vor, für den Vorgang einer sukzessive verlaufenden Benzolkernsubstitution, bei der sich alle Phasen in übersichtlicher Weise beobachten und isolieren ließen.

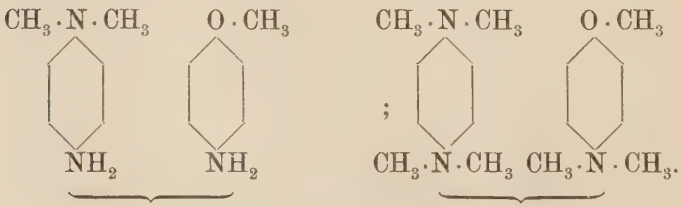
3. Die primären Amine, Anisidin und sein Dimethylderivat.

Mit Rücksicht auf die Uebersichtlichkeit wurde in den vorigen Abschnitten ein wichtiges Moment nicht weiter hervorgehoben; es ist dies der auffallende Unterschied, der sich bei der Bromaddition zwischen der Phenyl- und Tolylreihe einerseits und den methoxylsubstituierten Aminen andererseits geltend macht. Den leicht veränderlichen, kaum isolierbaren, farbigen Bromiden des Triphenylamins und p-Tritolylamins stand das beständige blaue Bromid des p-Trianisylamins gegenüber, und während die Erscheinungen der Addition unter Farbäußerung beim Diphenylamin und Ditolylamin ganz ausblieben, traten sie beim p-Methoxydiphenylamin und noch mehr beim p-Dianisylamin nebst seinem Dibromderivat in aller Deutlichkeit auf.

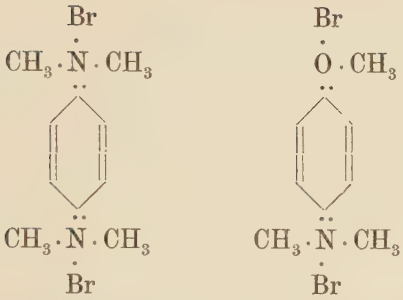
Diese Sonderstellung der Methoxylverbindungen drängte zu der Vermutung, daß hier der Sauerstoff eine Rolle spiele, daß er infolge seiner basischen Natur einen Effekt auslöse, dem eine leichter vor sich gehende chinoide Umformung und die erhöhte Stabilität der farbigen Salze zu verdanken sei. Diese Auffassung findet ihren einfachsten Ausdruck, wenn man den primären Produkten der methoxyltragenden Amine die Konstitution von Salzen des vierwertigen Sauerstoffs, von Oximoniumsalzen zugrunde legt. Dies läßt sich beim p-Dianisylamin in folgender Weise darstellen:



Zur Sicherstellung der Existenz der so formulierten Salze war die Untersuchung des p-Anisidins als primären Amins, und seines Dimethylderivats besonders wichtig geworden. Diese Verbindungen lassen sich leicht in Parallele stellen zu der Reihe des p-Phenylendiamins, wenn man den tertiären Stickstoff den Platz des sekundären Sauerstoffs einnehmen läßt:



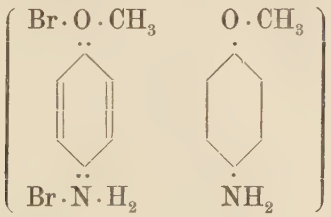
Wie die beiden Diamine durch Bromaufnahme in chinoide Di-imoniumsalze, die sogenannten Wursterschen Salze, übergehen, so ließ sich nach dem Erörterten für die Anisidinbasen die Entstehung isologer Oximoniumsalze erwarten, entsprechend:



Die Existenz solcher Additionsverbindungen konnte bei den einfachen Anisidinen, besonders beim Dimethylanisidin, mit Sicherheit nachgewiesen werden; jedoch gelangte man bei der Untersuchung dieser außerordentlich labilen Körper nicht zu dem gleich gründlichen Einblick in ihre Natur, wie ihn Willstätter und Piccard [1]) in die der Wursterschen Salze getan haben.

p-Anisidin.

In der Literatur findet sich beim p-Anisidin die an sich auffallende Angabe einer violetten Farbreaktion mit Eisenchlorid verzeichnet. Diese Färbung ist auf eine rein oxydative Wirkung des Eisenchlorids zurückzuführen, denn die gleiche Erscheinung kann auch mit andern Oxydationsmitteln wie Chromsäure, unterchloriger Säure, Brom in saurer Lösung hervorgerufen werden, und hat also mit der sogenannten Eisenchloridreaktion der Phenole nichts zu tun. Der naheliegende Gedanke, daß diese Farbreaktion auf die Entstehung eines dem Wursterschen Rot analog gebauten merichinoiden Salzes



[1]) Ber. 41, 1458, 3245 [1908].

zurückzuführen sei, mußte aufgegeben werden, da die glatte Reduktion des Farbstoffs zum Anisidin, wie es ein solcher Typ verlangt hätte, nicht möglich war. Die Entstehung einer Leukobase war vielmehr ein Zeichen, daß schon mehrere Moleküle zusammengetreten waren, wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie dies von Willstätter und Piccard[1]) bei der Oxydation von p-Amidophenol festgestellt worden ist. Da demnach der violette Farbstoff das Gebiet des Anisidins schon verlassen hat, wurde er vorerst nicht näher untersucht.

Gleichwohl war es unter bestimmten Versuchsbedingungen möglich, die Bildung eines Körpers ziemlich sicherzustellen, der sich der vorhergehend beschriebenen Reihe primärer Additionsprodukte angliedern läßt. Nimmt man nämlich die Oxydation des Anisidins mit Brom im Kältegemisch vor, so ist anfänglich keine violette, sondern eine rein indigoblaue Färbung wahrnehmbar, die erst nach und nach rotstichig wird, ein Vorgang, der im indifferenten wie im wäßrigen Lösungsmittel zu beobachten war. Durch indirekte Methoden ließ sich wahrscheinlich machen, daß diese blaue Verbindung mit dem primären Additionsprodukt

oder dessen merichinoidem Salz, identisch ist.

An eine Isolierung dieser äußerst labilen Substanz war nicht zu denken, da die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Vorgänge eine solche bei allen Versuchen vereitelte. (Näheres darüber im speziellen Teil.)

Von besonderem Interesse war beim p-Anisidin die Verschiedenheit der Wege, welche die Bromaddition im indifferenten Lösungsmittel, zum Unterschied von der wäßrigen Lösung, einschlug. Die Vorgänge in Aether

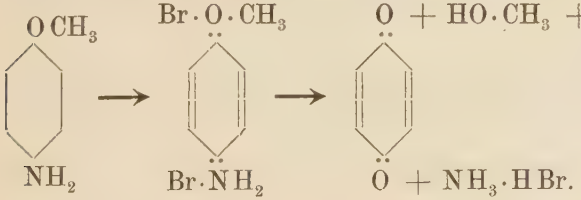
[1]) Ber. 42, 1902 [1909].

oder Chloroformlösung ließen sich den Reaktionen der höher substituierten Amine an die Seite stellen; auch hier führt der Weg zum kernbromierten Amin über das, wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesene chinoide Primärprodukt, das sich unter Bromwasserstoffentwicklung in das kernsubstituierte p-Anisidin verwandelt. Stets trat ein Dibromanisidin auf, nie ein Monobromamin, wie auch die Brommengen geändert wurden; dabei fand sich dann der Bromwasserstoff an unverändertes Anisidin gebunden vor, eine Reaktion, die durch die Gleichung

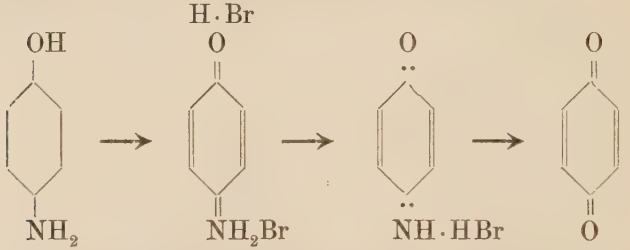
$$3\,(C_6H_4\cdot(OCH_3)NH_2) + 2\,Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_2(OCH_3)\cdot NH_2 + 2\,C_6H_4(OCH_3)\cdot NH_2\cdot HBr$$

veranschaulicht werden kann. Wie beim Dianisylamin besitzt auch hier das Dibromderivat noch genügend Basizität, um eine weitere primäre Bromaddition einzugehen, die zu höher bromiertem Anisidin führt.

Die Vorgänge in wäßrig-saurer Lösung stimmten mit denen im indifferenten Lösungsmittel nur in der gleich zu Anfang bemerkbaren Bildung des primären blauen Additionsprodukts überein. Von da ab führt der Reaktionsverlauf nicht zum kernbromierten Anisidin, sondern auf dem Weg der Oxydation zum Chinon, und zwar fast quantitativ, wenn alles Anisidin mit einer genügenden Brommenge oxydiert wird. In der nur schwach gefärbten Oxydationslösung befinden sich außerdem nur noch Bromammonium, Bromwasserstoff und Methylalkohol. Diese glatte Verseifung der sonst so fest haftenden Methoxylgruppe, die sich in der Chinonbildung ausdrückt, enthält eine wichtige Stütze für die gegebene Auffassung der Reaktion, wenn man ihr zugrunde legt, daß das primär entstehende chinoide Oximoniumsalz an beiden Enden verseift wird:



Daß es sich im vorliegenden Fall um eine Hydrolyse der Methoxylgruppe und nicht um eine Abspaltung von Brommethyl handelt, wurde dadurch festgestellt, daß nach der Reaktion nicht ein, sondern zwei Moleküle freie Säure titrimetrisch bestimmt werden konnten. Da man in dem oben aufgezeichneten Reaktionsschema an dritter Stelle nach erfolgter Hydrolyse das Glied des Chinonmoniums erwarten könnte, und da diese Stufe sich direkt bei der Einwirkung von Brom auf p-Amidophenol bilden mußte, so wurde auch diese Verbindung in den Kreis der Untersuchung gezogen. Auch hier führt ganz im Einklang mit meinen Erwartungen die Reaktion mit Brom, nach kaum merklicher Violettfärbung, rasch und quantitativ zum Chinon:



Die quantitative Oxydation des p-Amidophenols mit Chromsäure haben schon Willstätter und Dorogi[1]) festgestellt.

p-Dimethylanisidin.

Die große Geschwindigkeit, mit der sich das primäre Additionsprodukt beim Anisidin verändert, findet sich bei dieser Base einigermaßen abgeschwächt. Diesem Umstand war es zu verdanken, daß hier die Verwandlungen klarer zu beobachten waren, wichtige Glieder aus dem Gang der Reaktion isoliert werden konnten, und so ein exakter Beweis für die oben gegebene Auffassung möglich war. Auffallender- und für die Untersuchung günstigerweise wurde hier in keinem Fall eine Substitution des Benzolkerns durch Brom angetroffen. Ein gleiches Verhalten zeigt das chinoide Bromid des

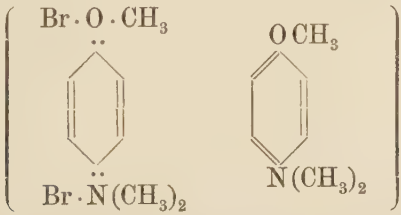
[1]) Ber. 42, 2166 [1909].

Tetramethyl-p-phenylendiamins, das im Gegensatz zum grünen Bromid des p-Phenylendiamins[1]) selbst, sich auch nicht unter Einwanderung von Brom weiter verändert. Eine Erklärung für die Ursache dieser Verschiedenheit kann nicht gegeben werden.

Auch hier ist es vorteilhaft, die Reaktionserscheinungen in indifferenter Lösung von denen in wäßriger gesondert zu schildern.

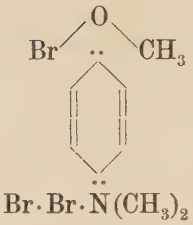
Bringt man p-Dimethylanisidin mit Brom im indifferenten Lösungsmittel, beispielsweise in Chloroform bei niederer Temperatur in Wechselwirkung, so bemerkt man als erstes Reaktionsprodukt ein feurig rotes Salz, das zu seiner Entstehung ein Atomgewicht Brom benötigt. Eine Isolierung dieses farbstoffartigen Salzes ist nicht möglich, es zersetzt sich nach kurzem Stehen unter Umschlag der Farbe in blau.

Mit drei Atomen Brom gelangt man jedoch unter Rückgang der roten Farbe zu einem kristallisierten grünen Additionsprodukt, dessen relative Beständigkeit eine eingehende analytische Untersuchung möglich machte. Dadurch konnte seine Natur als chinoides Perbromid mit 3 Atomen Brom an einem Molekül Dimethylanisidin festgestellt und die Parallele mit den oben behandelten rein aromatischen tertiären Aminen gesichert werden. Der Gang der Reaktion erinnert lebhaft an die erörterte Oxydation der p-Phenylendiamine; der feurig rote Farbstoff erscheint dann als merichinoides Bromid



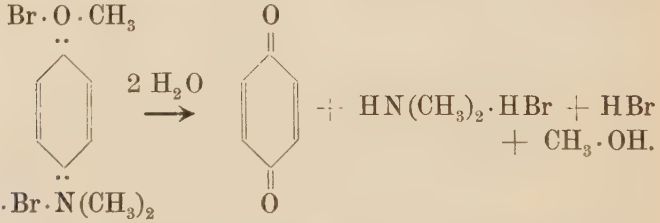
aus dem dann das holochinoide, zwar stark gefärbte, aber keinen Farbstoffcharakter aufweisende[2]) grüne Tribromid

[1]) Pringsheim, Ber. 38, 3354 [1905].
[2]) Vgl. dazu J. Piccard, Ber. 42, 4332 [1909].



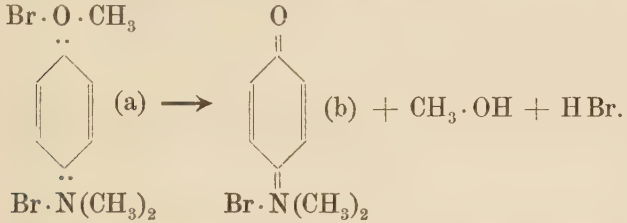
hervorgeht.

Während die Selbstzersetzung in Chloroform hauptsächlich in einer teilweisen oxydativen Zerstörung ohne jede Bildung nennenswerter Produkte besteht, prägte sich die Veränderung des Bromids durch Wasser sehr klar aus, indem sie unter vollkommener Zersetzung zu einer gelben Lösung führte, die reines Chinon, bromwasserstoffsaures Dimethylamin, freien Bromwasserstoff und wahrscheinlich Methylalkohol enthielt. Es hat also glatte Hydrolyse an den semizyklisch gebundenen Gruppen stattgefunden:



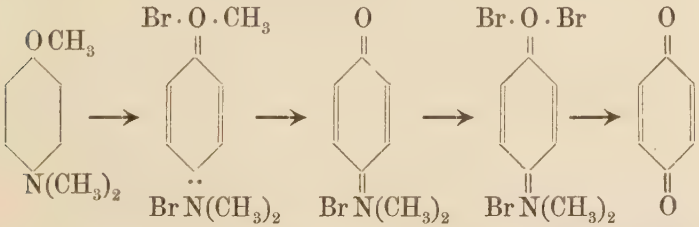
In wäßriger Lösung wird Dimethylanisidin ebenso wie Anisidin mit außerordentlich großer Geschwindigkeit verändert. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen tritt auch hier alsbald Rotfärbung ein, die jedoch, wie die vergleichende Reduktion zeigte, nur noch zu einem geringen Teil wohl dem merichinoiden Oximoniumsalz angehört, in der Hauptsache aber schon von einem Umwandlungsprodukt der Dimethylbase herrührt. Anisidin ging, je nach den Bedingungen der Oxydation in den aus zwei Molekülen aufgebauten Farbstoff über, beim Dimethylanisidin besteht die erste, sofortige und scharf nachweisbare Veränderung in der Hydrolyse der tertiären Oxoniumgruppe, wie ich auch oben beim Anisidin nach-

gewiesen habe. Man gelangt so in die Reihe des oxydierten Dimethyl-p-amidophenols:



Bei der sofort ausgeführten Reduktion wird das fehlende Dimethylanisidin als Dimethylamidophenol vorgefunden. Da das chinoide Bromid des Phenols (b) mit Brom ein ziemlich beständiges Perbromid liefert, jedenfalls von der Konstitution

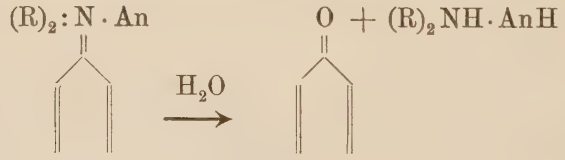
das beim Stehen in Wasser in Chinon, Dimethylamin-Bromhydrat und freies Brom zerfällt, so ist auch für die Einwirkung von Brom in wäßriger Lösung eine Darstellung des Abbaus zum Chinon in durchsichtiger Reaktionsfolge möglich. Der Weg wird durch das nachstehende Schema veranschaulicht.



Die zuerst entstehende rote Lösung enthielt außer dem höchst unbeständigen primären Oximoniumsalz

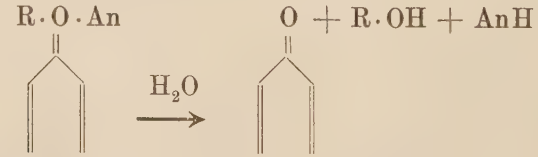
zweifellos das chinoide Moniminsalz, das die Reihe des oxydierten Dimethyl-p-amidophenols eröffnet. Wie im experimentellen Teil angegeben, entsteht es sowohl primär durch Hydrolyse des chinoiden Dimethylanisidins, als sekundär durch Wegnahme zweier Bromatome von dem gelben Tribromid. Durch die Möglichkeit, das gelbe Tribromid glatt zum p-Dimethylamidophenol reduzieren zu können, war eine bequeme präparative Methode gegeben, dieses Phenol aus Dimethylanisidin darzustellen. Umgekehrt gelang die Verwandlung des p-Dimethylamidophenols in das gelbe Perbromid bei der Bromierung in wäßrig mineralsaurer Lösung ohne weiteres.

Bei 0° findet also auch beim Dimethylanisidin, wie beim Anisidin, in Form der Verseifung eines Phenoläthers mit spielender Leichtigkeit die Abspaltung der Methoxylgruppe statt, eine Reaktion, die durch Salzsäure bei 170° noch nicht bewirkt werden kann. Der Sauerstoff verhält sich dabei dem Stickstoff erstaunlich ähnlich. Wie dessen Affinitätsverhältnisse beim Uebergang der einfachen benzoiden in die semicyklische Bindung von Grund aus verändert wird, so erwächst auch dem Sauerstoff aus den hier behandelten Additionen heraus die gleiche fundamentale Veränderung. Dem Vorgang



(An = Säurerest)

tritt jetzt der isologe

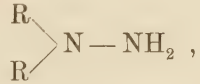


an die Seite.

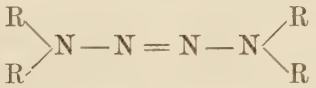
Zweiter Teil.

Die Oxydation von Diphenylhydrazin.

Die bisher beschriebenen Untersuchungsergebnisse weckten das Interesse für eine unter gleichen Umständen, ebenfalls unter Bildung eines farbigen Produkts, verlaufende Reaktion. Bei der Einwirkung von sauren Oxydationsmitteln auf die asymmetrischen di-arylierten Hydrazine vom Typus



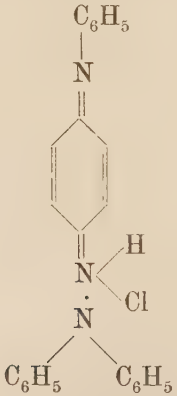
entstehen nämlich, neben den von E. Fischer entdeckten Tetrazenen



intensiv violette Farbstoffe, deren Bildungserscheinungen außerordentlich lebhaft an die Veränderungen erinnern, welche die im Vorhergehenden geschilderte Oxydation des p-Anisidins begleiten. So wenig bei der Betrachtung der Konstitutionsformeln an eine Ähnlichkeit des Reaktionsbildes gedacht werden konnte, war doch der Fall nicht ausgeschlossen, daß man es hier mit Formen verwandter chinoider Natur zu tun hatte. Im Verlaufe der Untersuchung, die gleichzeitig auch mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Entstehung und Isolierbarkeit, des von Wieland schon lange vergeblich gesuchten $\beta\beta$ Diphenylhydroxylamins in Angriff genommen wurde, zeigte es sich, daß der Farbstoff, den übrigens schon Emil Fischer[1]) beobachtet hat, in keiner näheren Beziehung mehr zu seiner Muttersubstanz steht, daß also die Farbreaktion des Diphenylhydrazins mit den oben untersuchten Additionen nichts Gemeinsames hat. Dagegen befand ich mich mit meiner Vermutung, daß das Diphenylhydroxylamin bei der Farbbildung eine Rolle spiele,

[1]) Ann. d. Chem. 190, 182.

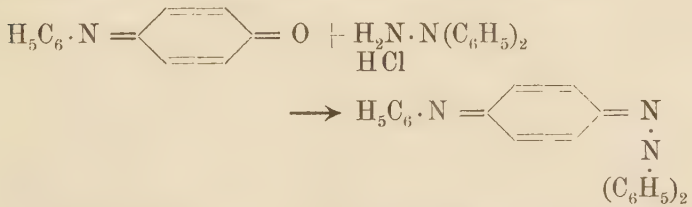
wie unten gezeigt werden wird, auf der richtigen Fährte. Die Aufklärung der Konstitution bot keine große Schwierigkeiten mehr, nachdem es einmal gelungen war, die außerordentlich schwer zu reinigende und kristallisierende Substanz als chemisches Individuum zu isolieren. Der Schlüssel zur Strukturbestimmung wurde in dem Resultat der Reduktion gefunden, die auch bei mildem Eingriff über die höchst unbeständige Leukobase in glatter Reaktion zu den beiden Spaltstücken Diphenylamin und p-Amidodiphenylamin, in annähernd äquimolekularen Mengen, führte. Ihr Auftreten kann nur so gedeutet werden, daß bei der Reduktion die $=N\cdot N=$ Bindung des Diphenylhydrazinkomplexes unter Aufnahme von Wasserstoff gelöst wird. Diese Annahme konnte durch die Bestimmung des Oxydationswerts nach der Willstätterschen Methode gestützt werden, auf Grund deren ein Molekül des Farbstoffs zur Entfärbung sehr nahe an zwei Molekülen Zinnchlorür, entsprechend vier Atomen Wasserstoff verbrauchte. Diese Befunde rechtfertigten die Annahme, daß in dem violetten Farbstoff der Vertreter eines chinoiden Hydrazinsystems vorliegt, das Salz (Chlorhydrat) des Chinonanil-diphenylhydrazons von der Konstitution:



das man sich aus zwei Molekülen Diphenylhydrazin so entstanden denken kann, daß eines davon ein Atom Stickstoff verloren hat.

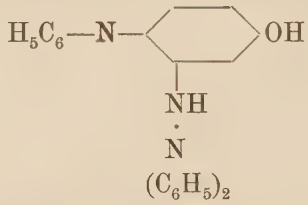
Wie sich aus der Konstitution ersehen läßt, kann diese Verbindung der Klasse der sog. Wursterschen Salze angereiht werden, von denen die aliphalischen Abkömmlinge in den letzten Jahren Gegenstand ausführlicher Untersuchungen von Willstätter und Piccard, dann auch von Piccard allein, waren. Der Farbstoff unterscheidet sich von dieser Körpergruppe, durch die Anwesenheit der Diphenylhydrazongruppe an Stelle von Imin oder Imonium, und durch seine rein aromatische holochinoide Natur, im Gegensatz zu den merichinoiden Salzen Wursters. In dieser Tatsache könnte ein Einwand gegen die v. Baeyer-Willstättersche Theorie vom merichinoiden Zustand aller wahren Farbstoffe liegen, der indessen durch die Annahme an Bedeutung verliert, daß man sehr wohl, wie beim Fuchsin, an eine intramolekular erfolgende Beeinflussung des chinoiden Systems denken kann. Diese Funktion ließe sich am besten dem Diphenylamin zuschreiben, nachdem festgestellt wurde, daß Diphenylamin mit Chinon ein tieffarbiges Additionsprodukt eingeht (s. u.).

Die Reindarstellung des Farbstoffs in kristallisierter Form durch Oxydation von Diphenylhydrazin ist umständlich und wenig ergiebig, selbst mit dem als am vorteilhaftesten erkannten Natriumhypochlorit. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, den Farbstoff aus salzsaurem Diphenylhydrazin, durch Wechselwirkung mit Chinonanil zu erhalten, nach folgender Reaktion:

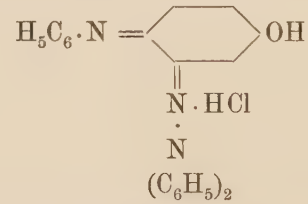


Wider Erwarten führte die Reaktion nicht zum gewünschten Ziel. Neben Tetraphenyltetrazen als Hauptprodukt entstand nämlich, in einer Menge von 15—20 Prozent, ein intensiv blauvioletter Farbstoff, der aber mit dem gesuchten nicht identisch war; dabei konnte

das Chinonanil, in reduzierter Form, als p-Oxy-diphenylamin nachgewiesen werden. Bei der glatt erfolgenden Reduktion mit Zinnchlorür, die ohne eine Spur einer Leukobasenbildung erfolgt, gelangt man zu den Spaltstücken Diphenylamin und einem noch unbekannten p-Oxy-amidodiphenylamin. Dieses Resultat läßt den Schluß zu, daß hier die Farbstoffbildung in einer primären Addition besteht, ähnlich wie wir sie in der Einwirkung von Chinon auf Anilin vor uns haben. Das primäre Produkt hat dann folgenden Bau:



und stellt die Leukobase vor, die von mehr Chinonanil zum Farbstoff weiteroxydiert wird. Eine besonders interessante Eigenschaft ist die Fähigkeit der Farbbase, sowohl mit Säuren normale Salze, als auch infolge ihres Phenolcharakters mit Alkalien anders gefärbte Phenolate bilden zu können. Aus dieser Alkalilöslichkeit der Farbbase scheint mir mit Sicherheit deren o-chinoide Struktur hervorzugehen, die für den blauen Farbstoff selbst zum folgenden Formelbild führen muß:



Phenylchinondiamin reagiert mit Diphenylhydrazin nicht unter Farbstoffbildung.

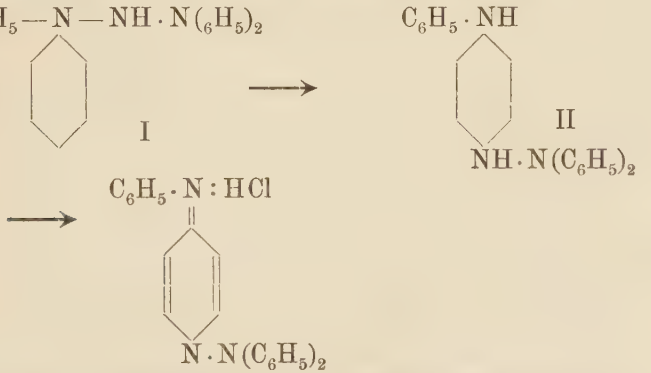
Synthese des rotvioletten Chinonanil-diphenylhydrazons.

Der rotviolette Farbstoff entsteht also nicht bei der Kondensation von Diphenylhydrazin mit p-chinoiden

Diphenylaminderivaten (Chinonanil, Phenylchinondiimin), woraus weiter folgt, daß auch keine dieser Verbindungen als Zwischenprodukt auftreten kann. Dagegen läßt sich beweisen, daß intermediär das labile Diphenylhydroxylamin vorhanden ist. Nach dieser Hypothese muß eine Amidogruppe eines Hydrazinmoleküls als molekularer Stickstoff abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt werden, wobei die genannte Verbindung entsteht. Dieses höchst reaktionsfähige Produkt kondensiert sich dann unter Wasseraustritt mit einem zweiten Molekül Diphenylhydrazin zu einem unbeständigen Abkömmling des Triazans.

$$(C_6H_5)_2NOH + H_2N\cdot N(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)N\cdot NH\cdot N(C_6H_5)_2$$

welches durch eine Umlagerung, wie sie bei den Diazoamidoverbindungen bekannt ist, und nachfolgende Oxydation in den rotvioletten Farbstoff übergeht[1]):



Diese Auffassung ließ sich experimentell bestätigen. Nach den Untersuchungen von Wieland und Gambarjan[2]) wird Tetraphenylhydrazin durch Säuren hydro-

[1]) Vgl. dazu Bambergers Beobachtung Ann. d. Chem. 375 [1910], daß Nitrosophenylhydrazin durch Oxydation unter H_2 Verlust in Nitrosophenylhydroxylamin übergehen kann.

$$C_6H_5\cdot \underset{\underset{NO}{|}}{N}\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot \underset{\underset{NO}{|}}{N}\cdot OH.$$

[2]) Ber. 39, 3037 [1906].

lytisch gespalten: in Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin:

$$(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot N \cdot (C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2 \cdot NOH + HN(C_6H_5)_2.$$

War es nun möglich, diese Säurespaltung in Gegenwart von salzsaurem Diphenylhydrazin vor sich gehen zu lassen, so mußte nach der oben gegebenen Formulierung das intermediär gebildete Diphenylhydroxylamin sofort mit dem Diphenylhydrazin über das Triazan zum Farbstoff zusammentreten und so dessen Synthese möglich sein. Dies war auch der Fall; bei 55° erfolgte in Eisessiglösung die glatte Umsetzung. Dabei wird die aus I entstehende Leukobase II durch Luftsauerstoff oder überschüssiges Diphenylhydroxylamin zum Farbstoff oxydiert, der in Eigenschaften, Reaktionen und Spaltstücken sich mit dem ersten als durchaus identisch erwies.

Um dem Einwand zu begegnen, daß Tetraphenylhydrazin hier nur oxydierend wirke und an der Farbstoffbildung in Substanz keinen Anteil habe, wurde das p-Ditolylhydrazin an Stelle des Diphenylhydrazins verwendet. Diese Base selbst ist außerstande, mit Brom oder unterchloriger Säure einen Farbstoff zu bilden, da ja die p-Stellen besetzt sind und eine Umlagerung deshalb unmöglich wird.

Würde Tetraphenylhydrazin bei der Kondensation nur oxydierend wirken, so könnte bei der Hydrolyse in Gegenwart von p-Ditolylhydrazin kein Farbstoff entstehen. Da ein solcher aber doch gebildet wird, von ganz ähnlichem Habitus wie der von mir beschriebene, so ist damit entschieden, daß ein halbes Molekül Tetraphenylhydrazin an der Farbstoffbildung beteiligt sein muß. Damit deckt sich auch die Beobachtung, daß vierfach p-substituierte Hydrazine und p-Ditolylhydrazin zur Farbbildung nicht mehr imstand waren.

Mit dieser Untersuchung ist die Konstitution des Farbstoffs klargestellt und gleichzeitig die Kenntnis von Auftreten und Reaktionen des Diphenylhydroxylamins erweitert.

Experimentelles.

Erster Teil.

Bromierung aromatischer Amine.

1. Die tertiären Amine.

p-Tritolylamin und Brom.

2 g p-Tritolylamin in 15 ccm Benzol und 5 ccm Gasolin gelöst, wurden unter starker Kühlung (—15°) tropfenweise mit einer kalten Benzollösung von 1,7 g Brom, entsprechend drei Atomen, versetzt. An der Einfallstelle tritt tiefe Blaufärbung ein, die beim Reiben bald von einer dunkelblauen, gut kristallisierten Ausscheidung des Additionsprodukts gefolgt ist. Nach möglichst raschem Absaugen wird die Substanz mit kaltem Benzolgasolin gewaschen und ist so für die folgenden Versuche zu gebrauchen.

Glänzende, wohl kristallisierte Schuppen von dunkelblauer Farbe, die an der Luft infolge Bromwasserstoff-Abspaltung rauchen,[1]) und nur wenige Minuten haltbar sind. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Eisessig und Alkohol, wenig in Aether und Wasser, mit schön blauer Farbe.

Da infolge der großen Zersetzlichkeit eine normale Analyse nicht möglich war, wurde zur quantitativen Bestimmung des aufgenommenen Broms eine indirekte Methode angewandt. Diese bestand darin, daß ein Teil des Additionsprodukts direkt vom Filter weg in die stark gekühlte Suspension von 2 g Zinkstaub in 8 ccm Alkohol, nebst einigen Tropfen Eisessig, unter Schütteln eingetragen wurde. Dem rasch entfärbten Gemisch wurde Wasser zugefügt, und der organische Teil der Reduktionsprodukte sehr sorgfältig in Aether auf-

[1]) Vgl. Ber. 40, 4279 [1907].

genommen, während im wäßrigen Teil der Bromgehalt bestimmt wurde.

Im Aether waren nach dem Abdunsten und Trocknen 0,700 g Tritolylamin gelöst gewesen, die wie die Brombestimmung zeigte, 0,599 g Brom (1,4077 g Ag Br) addiert hatten. Bei der Zusammensetzung $(C_7H_7)_3 \cdot HBr_3$ für das blaue Bromid würden dieser Brommenge 0,716 g Tritolylamin entsprechen, ein Resultat, das die Annahme von drei Atomen Brom, auf Grund eines früheren Versuchs (0,1524 g Brom auf 0,1702 g Amin, ber. 0,1822 g) rechtfertigen konnte. In Anbetracht der nicht genauen Methode erschien das Ergebnis als ausreichend, wenn man erwägt, daß unter Voraussetzung von vier Atomen Brom im Molekül auf 0,5372 g Amin 0,599 g Brom, von zwei Atomen Brom auf 1,0745 g Amin 0,599 g Brom hätten isoliert werden müssen.

Das so regenerierte Tritolylamin zeigte einen geringen Bromgehalt, der auf die bereits begonnene Kernsubstitution des Ausgangsmaterials hinwies.

Kernwanderung des Broms.

Das nach beschriebener Methode frisch dargestellte Additionsprodukt wurde in 25 ccm Chloroform gelöst. Nach kurzer Zeit entwickelte die dunkelblaue Lösung Bromwasserstoff unter Umschlag der Farbe in Grün. Nach einigen Stunden wurde die nur mehr schwach grüne Lösung eingedunstet und der kristallisierte Rückstand in Tribromtritolylamin und Tritolylamin zerlegt. Zu diesem Zweck wurde viermal mit wenig Gasolin ausgekocht und so das p-Tritolylamin entfernt; der ungelöste Teil gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig reines Tribrom-p-tritolylamin, vom scharfen Schmelzp. 190°.

0,1472 g Subst.: 0,1582 g Ag Br.

$C_{21}H_{18}NBr_3$. Ber. Br 45,80. Gef. Br 45,73.

Dasselbe bildet große, stark lichtbrechende Tafeln, die in Alkohol und Gasolin ziemlich schwer, leichter in Aether, Eisessig und heißem Gasolin, sehr leicht in Benzol und Chloroform löslich sind.

Das kernbromierte Tritolylamin tritt sonderbarerweise mit Antimonpentachlorid zu einem blaugrünen Additionsprodukt zusammen, eine Reaktion, die selbst bei sehr geringer Konzentration noch eintritt. Für Brom scheint keine Restaffinität mehr vorhanden zu sein, denn es konnte die Bildung eines gefärbten Additionsprodukts auch nicht spurenweise nachgewiesen werden.

Die beim Absaugen des Additionsprodukts als Filtrat gebliebene Gasolinbenzollösung enthielt im Eindampfrückstand Tritolylamin, neben bereits vorhandenen Tribromtritolylamin. Zur Trennung wurde die Eigenschaft des p-Tritolylamins benützt, mit $SbCl_5$ ein wohl kristallisiertes Additionsprodukt[1]) einzugehen, dieses dann mit Zinkstaub in Alkohol wieder zerlegt, und so das Amin isoliert. Das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig reine Tritolylamin besaß die Form großer farbloser Tafeln vom Schmelzp. 117°. Es konnte so etwa 75% von der zu erwartenden Menge isoliert werden.

Um festzustellen, daß auch die Einwirkung von weniger als drei Atomen Brom nur zum Tribrom-Substitutionsprodukt führt, daß also keine Zwischenstufen durchlaufen werden, brachte ich 1 g Tritolylamin in einer Mischung von 5 ccm Chloroform und 5 ccm Benzol unter Kühlung mit 0,55 g Brom (zwei Atome) in Reaktion, um das Gemisch dann sich selbst zu überlassen. Der nach dem Eindampfen im Vakuum verbliebene harzige Rückstand wurde zur Abtrennung des unveränderten Tritolylamins der Behandlung mit 0,8 g Antimonpentachlorid in Benzollösung unterworfen und vom Niederschlag abgesaugt. Die Benzollösung gab nach dem Schütteln mit Aether und Wasser an den Aether unreines Tribromtritolylamin ab, das, wie oben beschrieben, umkristallisiert scharf bei 190° schmolz.

p-Trianisylamin.

Darstellung. 7 g Dianisylamin, 7,7 g p-Jodanisol, 3,5 g Kaliumkarbonat, 0,5 g Kupferbronze und wenig

[1]) Ber. 40, 4281 [1907].

Jod werden in 75 g Nitrobenzol zwölf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abblasen des Nitrobenzols im Dampfstrom wird der Rückstand in Aether aufgenommen, mit Clorcalcium getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers wenig Eisessig zugegeben und zur Kristallisation angerieben. Der Kristallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, und das braune Rohprodukt zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei Tierkohle und dann etwas Zinkstaub und Eisessig zur Entfärbung dienten. Die Substanz war so fast ganz rein und schmolz bei 94,5°.

Durch Reduktion des unten beschriebenen Bromids kann sie leicht in schneeweißen Kristallen erhalten werden. Ausbeute 5 g.

p-Trianisylamin ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether, schwerer in Alkohol, Gasolin und Eisessig. Wie beim Triphenylamin ist kein basischer Charakter mehr zu beobachten; Chlorwasserstoff fällt deshalb auch aus der absoluten Lösung des Amins kein Chlorhydrat.

0,2732 g Subst.: 0,7536 g CO_2, 0,1556 g H_2O.
0,2447 g Subst.: 9,8 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{21}H_{21}O_3N$. Ber. C 75,22, H 6,27, N 4,18.
Gef. C 75,23, H 6,37, N 4,37.

p-Trianisylamin und Brom.

In einer Benzol-Chloroform-Mischung (8 : 1) werden 2 g Trianisylamin gelöst und bei —15° eine kalte Lösung von 1,4 g Brom in 3 ccm Chloroform durch einen Hahntrichter zugetropft. An der Einfallstelle tritt wieder intensive Blaufärbung auf, die bald zu einer Abscheidung dunkelblauer Oeltropfen führt, welche nach längerem Reiben plötzlich kristallisieren, wodurch eine völlige Abscheidung des Additionsprodukts erfolgt; die Ausbeute von 3,3 g ist quantitativ. Nach dem Absaugen bildet das Bromid grünglänzende Blättchen, die im durchfallenden Licht blaue Farbe besitzen und unter Zersetzung bei 99° schmelzen.

0,1193 g Subst.: 2,9 ccm N (17°, 721 mm).
0,1384 g Subst.: 0,1372 g Ag Br.
$C_{21}H_{21}O_3NBr_3$. Ber. Br 41,74, N 2,43.
Gef. Br 42,18, N 2,67.

Die Kristalle sind mit indigoblauer Farbe leicht löslich in Chloroform und Alkohol, weniger in Wasser, das mit Aether überschichtet ist, kaum in Wasser.

Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Bromid des p-Tritolylamins ist dieses Additionsprodukt von großer Beständigkeit, sowohl an der Luft wie im Vakuum und trocken aufbewahrt monatelang haltbar. Die Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung, führt zur glatten Abspaltung des Broms, dabei wird völlig reines p-Trianisylamin zurückgewonnen, vom Schmelzp. 94,5°.

1,95 g in Chloroform sich selbst überlassen, weisen eine bedeutend langsamer verlaufende Kernbromierung auf, als das beim Additionsprodukt des Tritolylamins der Fall ist, auch scheint dabei die Färbung viel langsamer zu verschwinden. Der nach drei Tagen, beim Abdampfen des Chloroforms verbliebene, schwach gefärbte und kristallisierte Rückstand von 1,6 g besteht auch hier wieder aus Tribrom-p-trianisylamin und Trianisylamin. Es wird zuerst aus Eisessig umkristallisiert, die Kristallisation durch Aether vom mitausgefallenen Trianisylamin befreit, dann der Rest nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Das so erhaltene Tribrom-p-trianisylamin kristallisiert in farblosen glänzenden Nadeln, hat den Schmelzp. 179° und löst sich leicht in Chloroform, Benzol, mäßig in Aether, schwer in Alkohol, Eisessig und Gasolin. Mit Brom reagiert das Tribromtrianisylamin nicht mehr.

0,1963 g Subst.: 0,1933 g Ag Br.
$C_{21}H_{18}O_3NBr_2$. Ber. Br 41,95.
Gef. Br 41,90.

In den Eisessiglaugen befindet sich noch das bei der Zersetzung des blauen Bromids in Chloroform gleichzeitig zurückgebildete p-Trianisylamin. Zur völligen Trennung vom anwesenden Tribromkörper werden die

Rückstände unter den bekannten Bedingungen der Bromierung im Kältegemisch unterworfen. Aus dem so gebildeten blauen Tribromid wird durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol wieder reines Trianisylamin vom Schmelzp. 94,5° zurückgewonnen.

Trianisylamin reagiert gleichfalls mit $SbCl_5$, unter Bildung eines kristallisierten tiefblauen Additionsprodukts, das aber träger zu kristallisieren scheint. In trockenem Zustand ist es etwas heller blau gefärbt als das entsprechende Bromid. Die analytischen Werte und Schmelzpunkte waren je nach Darstellungsweise verschieden, weshalb dieser Körper für analytische Untersuchungen nicht herangezogen wurde.

p-Methoxy-triphenylamin (Diphenylanisidin)
$(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

Darstellung. 10 g Diphenylamin, 14 g p-Jodanisol, 4,5 g Kaliumkarbonat, 0,3 g Kupferbronze und wenig Jod werden in 50 ccm Nitrobenzol während zehn Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand in Aether aufgenommen und nach Verdampfen des Aethers aus Eisessig umkristallisiert. Farblose große Prismen, die in Chloroform, Benzol leicht, etwas weniger in Aether, schwer in Eisessig und Alkohol sich lösen. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 8 g.

0,2434 g Subst.: 0,7397 g CO_2, 0,1353 g H_2O.
$C_{19}H_{17}ON$. Ber. C 82,90, H 6,18.
Gef. C 82,88, H 6,22.

Da dieses Triphenylaminderivat in der Methoxylgruppe nur einen p-Substituenten besitzt, war die Isolierung eines farbigen Primärprodukts, wie bei den vorhergehenden Aminen, nicht mehr möglich. Die auch hier entstehende tiefe grünblaue Färbung verschwindet schon nach kurzer Zeit unter gleichzeitigem Entweichen von Bromwasserstoff. Das kernbromierte Amin wurde wegen seiner geringen Kristallisationstendenz nicht weiter untersucht. Mit Antimonpentachlorid reagiert das Diphenyl-anisidin in Chloroformlösung ebenfalls, wobei ein

dunkelblaues Additionsprodukt von öliger Konsistenz zustande kommt, das, bei geringer Beständigkeit, schon nach einer Minute blauschwarz wird, und dann mit rotbrauner Farbe in Chloroform sich löste.

Auch hier besitzt das kernbromierte Amin noch freie Basizität für Brom, analog dem weiter unten beschriebenen kernbromierten p-Dianisylamin. Zu 0,5 g p-Methoxy-triphenylamin in Chloroform-Benzol wurden bei —15° erst eine drei Atomen entsprechende Brommenge, in Chloroform verteilt, zugetropft. Die Lösung färbte sich tiefblau, und wurde dann nach eineinhalb Minuten unter starker Bromwasserstoffentwicklung hellgelb. Nach Zusatz von weiteren drei Atomen Brom trat wieder eine Blaufärbung auf, diesmal von größerer Beständigkeit, wonach auch hier wieder Entfärbung unter weiterer Kernbromierung einsetzte.

2. Die sekundären Amine.

p-Methoxy-diphenylamin.

Darstellung. 15 g Acetyl-p-anisidin, 25 g Brombenzol, 7 g Kaliumkarbonat, 0,4 g Kupferbronze und etwas Jod werden in 80 ccm Nitrobenzol zweiunddreißig Stunden am Rückflußkühler kochend erhalten. Nach dem Abblasen des Nitrobenzols mit Wasserdampf, wird der Kolbeninhalt in Aether gelöst und der nach dem Abdestillieren des letzteren bleibende Rückstand, zum Zweck der Verseifung, mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Alkohol vier Stunden zum Sieden erhitzt. Das mittels Aether ausgezogene Rohprodukt von 18 g, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Säulen vom Schmelzp. 105°.

0,2946 g Subst.: 0,8461 g CO_2, 0,1755 g H_2O.
$C_{13}H_{13}ON$. Ber. C 78,39, H 6,53.
Gef. C 78,33, H 6,67.

p-Methoxy-diphenylamin wurde neuerdings auch von Willstätter und Kubli[1]) beschrieben; ich hatte das

[1]) Ber. 42, 4138 [1909].

Amin schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit dargestellt.

Wie schon im theoretischen Teil angeführt, sind Diphenylamin und p-Ditolylamin im indifferenten Lösungsmittel bei —20° nicht mehr imstande mit Brom, Antimonpentachlorid oder anderen Metalloidchloriden farbige Additionsverbindungen einzugehen. Während Brom unter glatter Kern-Substitution aufgenommen wird, entstehen mit Antimonpentachlorid ähnliche gelbe Fällungen, wie sie unter andern auch dem Benzol eigen sind.

Anders dagegen läßt sich beim p-methoxy-diphenylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, auf Bromzusatz hin, eine an der Einfallstelle auftretende tiefe Grünblaufärbung in aller Deutlichkeit beobachten, obgleich sie anfangs rasch wieder verschwindet. Nach Zugabe von mehr Brom hält sie etwas länger an, um dann wieder unter Bromwasserstoffentwicklung zu verschwinden. Auch hier treten nicht weniger als drei Atome Brom in den Kern, ohne Zwischenphasen, wie sich aus einem Versuch entnehmen läßt, bei dem 2 g des Amins mit 2,4 g Brom (3 Atome), also der Hälfte der nötigen Menge, in Reaktion gebracht wurden.

Dabei resultierte neben unverändertem, als Bromhydrat vorhandenen Amin direkt das Tribrom-p-Methoxydiphenylamin. Aus Eisessig kristallisiert in Form langer Nadeln, schmilzt die Verbindung genau bei 100,5°. Beim Zusammenbringen dieses Tribromamins mit weiterem Brom wurde keine Färbung mehr beobachtet.

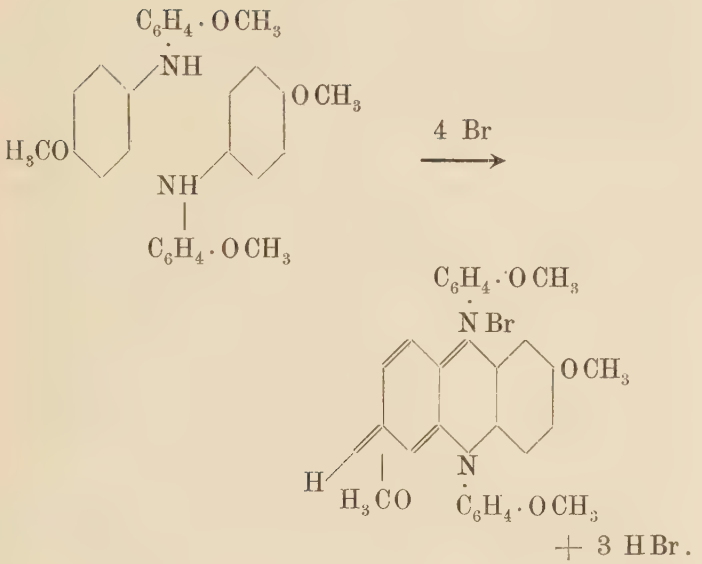
0,194 g Subst.: 0,2499 g Ag Br.

$C_{13}H_{10}ONBr_3$. Ber. Br 54,81. Gef. Br 54,82.

Das blaue Additionsprodukt der p-Methoxy-diphenylaminbase mit Antimonpentachlorid ist zwar beständiger als das Bromid, verändert sich aber auch ziemlich rasch.

p-Dianisylamin $(H_3CO \cdot C_6H_4)_2NH$ und Brom.

Die Uebersichtlichkeit der Farbreaktion bei der Einwirkung von Brom leidet hier infolge der nebenhergehenden Bildung des roten Anisazoniumbromids:



Diese Nebenreaktionen treten vorwiegend bei Verwendung von Chloroform oder Chloroformbenzol als Lösungsmittel auf. Indes läßt sich auch hier das primäre Additionsprodukt bei raschem Arbeiten und tiefer Temperatur (— 20°) isolieren, wenn als Lösungsmittel absoluter Aether benützt wird.

Man löst 1 g Dianisylamin in 25 ccm absolutem Aether und versetzt ziemlich rasch unter Schütteln mit 0,5 g Brom in demselben Lösungsmittel. Der sofort entstehende, tief grüne Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt, mit stark gekühltem Aether viermal gewaschen, und sogleich für die Reaktionen verwendet. Auf Thon zeigt das Produkt anfangs Kupferglanz, wird aber bald schmierig. Bringt man das Bromid in Chloroform von Zimmertemperatur, so verschwindet die Färbung augenblicklich unter Kernsubstitution, die Lösung bleibt ganz hell. In sehr kaltem Chloroform kommt anfangs eine grünblaue Lösungsfarbe zum Vorschein, welche jedoch auch nur von Dauer ist. Die Substitutionsreaktion geht hier unter sofortiger doppelter Kern-

bromierung, selbst bei ungenügender Brommenge vor sich, also unter Bildung des Dibrom-dianisylamins, wobei in diesem Fall das bromwasserstoffsaure Amin daneben entsteht nach der Gleichung:

$$3\ C_{14}H_{15}O_2N + 4\ Br = C_{14}H_{13}ONBr_2 + 2\ C_{14}H_{15}O_2N.$$

Bei der quantitativen Verfolgung dieses Vorgangs wurden nach Abdunsten des Chloroforms im Vakuum in dem Rückstand erheblich mehr Dianisylamin gefunden, als der Gleichung entspricht. Dies erklärte sich einfach daraus, daß bei der Darstellung des grünen Bromids die außerordentlich rasche Kernbromierung sich nicht ganz hintanhalten ließ. Dabei wurde aber Bromwasserstoff frei, der die äquivalente Menge des freien Dianisylamins zu dem, in Aether ebenfalls unlöslichen bromwasserstoffsauren Salz band; dieses war also von vornherein dem Additionsprodukt beigemengt.

0,6 g des farblosen, nicht kristallisierten Rückstandes der Chloroformlösung wurden zur Trennung des kernbromierten Amins vom Halogensalz erst mit Wasser-Aether geschüttelt, sodann aus dem getrockneten Aether das noch basische freie Dianisylamin mit ätherischer Salzsäure ausgefällt und die klare Aetherlösung eingedunstet. Der Rückstand von 0,2 g lieferte aus Alkohol kristallisiert ein bei 79° schmelzendes Produkt (s. u.). Die Fällung mit Salzsäure enthielt nach dem Zersetzen mit Alkali und Ausäthern 0,27 g freies Dianisylamin, anstatt 0,12 g, also um 0,15 g zu viel.

Will man das dibromierte Dianisylamin präparativ darstellen, so kann die Brommenge gesteigert werden und so auch das an Bromwasserstoff gebundene Amin zur Bromierung herangezogen werden, was Bromwasserstoffentwicklung zur Folge hat. Darauf dampft man im Vakuum ab, behandelt den Rückstand erst mit Aetherwasser, um durch Hydrolyse das nicht substituierte Amin in Freiheit zu setzen, fällt dieses mit ätherischer Salzsäure aus und verdampft die Aetherlösung, welche das Dibromdianisylamin in langen farblosen Nadeln hinterläßt. Man reinigt es durch zweimaliges Kristallisieren aus Alkohol, Schmelzp. 79°.

0,1570 g Subst.: 0,1528 g Ag Br.
$C_{14}H_{13}O_2NBr_2$. Ber. Br 41,34. Gef. Br 41,41.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Gasolin, leicht löslich; ziemlich schwer geht sie im kalten Alkohol.

Reduktion des Additionsprodukts.

Zur Prüfung auf die primäre Natur des blaugrünen Bromadditionsprodukts wurde dieses in eine gut gekühlte Suspension von Zinkstaub in Alkohol und einigen Tropfen Eisessig gegeben, wobei glatte Reduktion zum Dianisylamin stattfand. Beim Eintragen ist kurze Zeit die charakteristische Doppelfarbe des Anisazoniumsalzes zu beobachten, was durch den Alkohol begünstigt wird. Bei der Aufarbeitung eines solchen Reduktionsversuchs wurden 0,2 g Dianisylamin zurückgewonnen, das von in Spuren anwesenden Dibromdianisylamin mittels ätherischer Salzsäure in absolut ätherischer Lösung befreit und ganz rein erhalten werden konnte.

Dibrom-dianisylamin und Brom.

2,5 g Dibromdianisylamin werden in einem Benzol-Chloroformgemisch (4 : 1) mit 1,1 g (2 Atome) Brom in demselben Lösungsmittel bei guter Kühlung tropfenweise versetzt; ein rein grünes Bromid von kristallinischer Beschaffenheit fällt aus und wird abgesaugt. Es zeigt verhältnismäßig größere Beständigkeit, so daß es im Vakuum getrocknet werden kann; der Schmelzpunkt liegt bei 104° unter stürmischer Zersetzung.

0,17 g gaben in Methylalkohol mit Zinkstaub reduziert 0,0522 g abspaltbares Brom (0,1227 g Ag Br).

$C_{14}H_{13}O_2NBr_2 \cdot Br_2$. Ber. Br 30,60. Gef. Br 29,07.

Daneben wurde reines Dibrom-p-dianisylamin (Schmelzp. 78°) isoliert.

Die Selbstzersetzung in Chloroform geht bedeutend träger vor sich und beansprucht bis zur völligen Beendigung der Kernsubstitution etwa eine Stunde, begleitet von starker Bromwasserstoffentwicklung und schwacher Gelbfärbung. Der nach dem Verdunsten des

Chloroforms hinterbleibende Rückstand ist kristallisiert und wird zur Abtrennung des zurückgebildeten dibromierten Dianisylamins mehrmals mit Gasolin ausgekocht. Der Rückstand dieser Extraktion wird unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen wieder in das grüne Bromid übergeführt, bei dessen Reduktion das reine Dibromdianisylamin resultiert. Der in Gasolin unlösliche Teil enthält das Tribrom und Tetrabromdianisylamin.

Die Trennung dieses Tri- und Tetrabromdianisylamins gestaltete sich zu einer äußerst mühevollen Aufgabe. Mit kleinen Mengen war es unmöglich, reine Präparate zu erhalten, die Analysen gaben stets um 1—2 % nicht stimmende Bromwerte. Erst als 10 g Dianisylamin für diesen Zweck auf einmal geopfert wurden, gelang die Trennung. Nach der Extraktion mit Gasolin wurde das Gemisch erst zweimal mit Methylalkohol und weiter noch mehrere Male mit Aethylalkohol ausgekocht. Das ungelöste bestand nun noch hauptsächlich aus dem etwas schwerer löslichen Tetrabromkörper, der nach zweimaliger Umkristallisation aus heißem Eisessig denn auch vollständig rein in langen, zugespitzten Lamellen erhalten wurde. Schmelzp. 183°.

0,1488 g Subst.: 0,2061 g Ag Br.
$C_{14}H_{11}O_2NBr_4$. Ber. Br 58,71. Gef. Br 58.94.

Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Ligroin, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Gasolin.

Zur Isolierung des Tribrom-p-dianisylamins diente der Inhalt der alkoholischen Extrakte. Er wurde fürs erste aus Ligroin, dann aus Eisessig umkristallisiert. Die so gewonnenen Präparate enthielten immer noch ca. 20 % an Tetrabromdianisylamin und schmolzen unscharf bei ca. 125°. Sie wurden nun weiter aus Aethylalkohol umkristallisiert und zwar so, daß die beim langsamen Erkalten zuerst in breiten Tafeln anhebende Kristallisation möglichst rasch und vorsichtig abgefangen wurde. Dieser Prozeß, dreimal wiederholt, gab endlich die reine Tribromverbindung in durchaus einheitlichen,

schönen, glänzenden, großen Tafeln, die wie Spaltstücke von Glimmer aussehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 135,5°.

0,0928 g Subst.: 0,1133 g Ag Br.
$C_{14}H_{12}O_2NBr_3$. Ber. Br 51,50. Gef. Br 51,92.

Die Löslichkeit ist der der Tetrabromverbindung sehr ähnlich, was schon aus den Schwierigkeiten der Trennung hervorgeht. In Eisessig gelöst geben alle drei bromierten Dianisylamine auf Zusatz von rauchender Salpetersäure eine sehr charakteristische intensive Rotfärbung, die beim ersten blutrot, bei den beiden andern unter Steigerung des blauen Stichs mehr carmoisinrot erscheint.

p-Dianisylamin und Antimonpentachlorid.

Das auffallend schöne Additionsprodukt mit diesem Reagens veranlaßte mich, es näher zu untersuchen. Für die Darstellung bewährte sich von verschiedenen Versuchsbedingungen die folgende. 2 g Dianisylamin in 40 ccm Chloroform gelöst, werden mit 2 g Antimonpentachlorid, in einer geringen Menge des gleichen Lösungsmittels befindlich, bei Eiskühlung in nicht zu langsamer Tropfenfolge in Reaktion gebracht. Die tief grünblaue Lösung wird bei eben beginnender Kristallisation rasch durch ein Faltenfilter gegeben und dann der Kristallisation überlassen, die bald beendet ist. Nach dem Waschen und Trocknen bildet die Substanz dunkelblaue Prismen, dem Bromid des Dianisylamins sehr ähnlich und von lebhaft grünem Oberflächenglanz. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 116—118°.

Die Analyse hat neben schwankenden Werten, verursacht durch das vorhandene Antimon, folgende Resultate gegeben:

0,1284 g Subst.: 3,5 ccm N (18°, 718 mm).
0,2048 g Subst.: 0,0572 g Sb_2O_4 (nach Carius).
0,2052 g Subst.: 0,2902 g Ag Cl.
$C_{14}H_{15}O_2N \cdot SbCl_5$. Ber. N 2,65, Sb 22,64, Cl 33,79.
Gef. N 2,97, Sb 22,01, Cl 34,96.

In Aethyl und Methylalkohol ist die Verbindung leicht löslich mit grüner Farbe, die aber bald in Rot umschlägt. In Benzol, Chloroform, Aether und Wasser geht sie ebenfalls, aber schwerer, mit grüner Farbe in Lösung. Sie hält sich monatelang.

Die Reduktion des Antimonpentachlorid-Additionsprodukts wird bei tiefer Temperatur mit Zinkstaub und Eisessig in Methylalkohol vorgenommen, um dem Uebergang in die Anisazoniumreihe möglichst vorzubeugen. Auf diese Weise ergaben 0,1835 g des Additionsprodukts 0,0832 g fast reines Dianisylamin vom Schmelzp. 103°, anstatt der berechneten Menge von 0,080 g.

Die Umwandlung in Anisazoniumchlorid erfolgt rasch und glatt in alkoholischer Lösung unter innerer Oxydation. Die anfänglich grüne Lösung von 0,5 g des Additionsprodukts in Methylalkohol schlägt bald nach der roten Anisazoniumfarbe um und vertieft sich rasch, besonders beim Erwärmen. Nach beendeter Umsetzung wurde Zinkstaub zugesetzt und so das Dianisyl-dihydroanisazin zur Abscheidung gebracht. Man saugte das in Alkohol unlösliche Anisazin mit dem Zinkstaub zusammen ab, trocknete und extrahierte das erstere mit siedendem Toluol, aus welchem es mit schwach gelblicher Farbe kristallisiert.

Nach wiederholter Kristallisation schmolz das Präparat bei 290° und zeigte alle Identitätsreaktionen, die zum Vergleich mit demselben, nach Wieland[1]) dargestellten Präparat unternommen worden waren.

3. Die primären Amine.

p-Anisidin und Brom.

Im indifferenten Lösungsmittel.

Löst man p-Anisidin in einem indifferenten Medium, beispielsweise Chloroform, und tropft bei einer Temperatur von — 20° ein Molekulargewicht Brom, in Chloroform gelöst, zu, so bemerkt man deutlich zuerst eine

[1]) Ber. 41, 3494 [1908].

tief indigoblaue Färbung, die aber schon nach zwei bis drei Sekunden zurückgeht und von einer violetten beständigen Färbung gefolgt ist. Verdunstet man das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein stark gefärbter kristallisierter Rückstand. Bei seiner näheren Untersuchung finden sich ein kernbromiertes Anisidin, Anisidin an Bromwasserstoff gebunden, und ein rotvioletter Farbstoff vor, der eine Leukobase liefert. Diese Trennung der Komponenten läßt sich zweckmäßig so bewirken, daß der Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser und Aether geschüttelt das kernbromierte Anisidin an den Aether abgibt, wonach die alkalisch gemachte Lösung gleichfalls ausgeäthert wird und so freies Anisidin resultiert. Durch eine Reihe von Versuchen konnte ich nachweisen, daß auch bei verschiedenen Brommengen unter diesen Bedingungen nie ein Mono-, sondern stets Dibromanisidin gebildet wird, eine Reaktion, die durch die Gleichung:

$$3\,(C_6H_4(OCH_3)\cdot NH_2 + 2\,Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_2(OCH_3)\cdot NH_2 + 2\,C_6H_4(OCH_3)\cdot NH_2\cdot HBr$$

veranschaulicht werden kann, wenn die Farbstoffbildung als nicht wesentliche Reaktion ausgeschaltet wird. In Wirklichkeit nimmt sie auch nur eine geringe Anisidinmenge in Anspruch. Der hochmolekulare Farbstoff selbst entfernt sich, wie auch seine Leukobase, zu sehr vom Gebiet des Anisidins, als daß näher hätte darauf eingegangen werden können.

Bei Zugabe von mehr Brom als die in der Gleichung stehenden drei Atome dehnt sich die Kernbromierung auch auf das Bromhydrat der Anisidinbase aus und der überschüssige Bromwasserstoff entweicht. Die nachstehende Reihe dreier solcher vergleichenden Versuche zeigt, in welch weitem Spielraum der angewandten Brommenge sich die Bildung der dibromierten Base bewegt. Die Zahlen beziehen sich auf die rohen Basen, denen stets noch ein kleiner Teil des rotvioletten Farbstoffs anhaftete.

Je 3 g Anisidin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, unter Kühlung versetzt mit I 2 g (½ Mol.) Brom,

II 4 g (1 Mol.) Brom, III 6 g (1 1/2 Mol.) Brom. Der nach kurzer Zeit ausfallende Niederschlag besteht aus bromwasserstoffsaurem Anisidin, bei mehr Brom, gemischt mit dem Bromhydrat des noch basischen Dibromanisidins.

Niederschlag und Lösung wurden, wie oben beschrieben, quantitativ zerlegt in freies Anisidin und Dibromanisidin. Es wurden so isoliert

bei	I	1,9 g	Dibromanisidin und	1,5 g	Anisidin
	II	2,9 g	„ „	1,6 g	„
	III	3,95 g	„ „	1,15 g	„ .

Dibrom-p-anisidin kristallisiert aus Alkohol oder Gasolin in langen Nadeln. Um es von der zäh anhaftenden rotbraunen Färbung zu befreien, verwendet man Tierkohle oder in der alkoholischen Lösung am besten etwas Zinkstaub und Eisessig. Das reine Bromid schmilzt bei 81°.

0,2564 g Subst.: 11,9 N (18°, 719 mm).
0,1924 g Subst.: 0,2582 g Ag Br.

$C_7H_7ONBr_2$. Ber. N 4,94, Br 56,94.
Gef. N 5,06, Br 57,13.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, besitzt die Verbindung noch geringe Basizität und kann deshalb aus der ätherischen Lösung als Chlorhydrat gefällt werden. In Chloroform bildet sich in der Kälte mit weiterem Brom langsam ein lösliches braungrünes Additionsprodukt, das beim Stehen, neben höher bromiertem Anisidin, stark gefärbte Körper liefert.

Die Frage nach dem Mechanismus der Bromaddition und Kernbromierung konnte, wie im theoretischen Teil angegeben, leider nicht ganz einwandfrei beantwortet werden. Obgleich das Gelingen vieler Versuche dieser Untersuchung eine weitgehende Abhängigkeit von der jeweiligen Methode zeigte, setzte hier die außerordentlich große Reaktionsgeschwindigkeit infolge des primären Amincharakters den experimentellen Erfolgen unter allen Umständen enge Grenzen. Trotzdem die äußeren Er-

scheinungen auf ein chinoides Primärprodukt im Sinne der substituierten Amine hindeuteten, schlugen alle Versuche zur Isolierung dieser zweifellos sehr labilen Verbindung fehl. Ein gewisses positives Resultat, das aber noch nicht als exakter Beweis ausgegeben werden kann, hat eine Serie von Versuchen ergeben, bei denen die Bromierung in absolut ätherischer Lösung angesetzt wurde, um den primären Körper zu fassen.

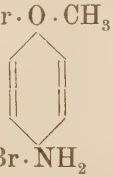
Wenn man bei —20° die Lösung von 1,5 g Anisidin in 30 ccm absolutem Aether mit 1,1 g Brom im gleichen Lösungsmittel in rascher Tropfenfolge versetzt, so fällt neben viel bromwasserstoffsaurem Anisidin eine blauviolette Verbindung aus. Diese wird dann so schnell wie möglich auf vorgekühlten Apparaten abgesaugt, viermal mit sehr kaltem Aether gewaschen und der Niederschlag sofort in kaltes Chloroform gebracht. Er löst sich darin mit rein blauer Farbe, die bald in rotviolett umschlägt.

Bei der Aufarbeitung einer solchen Lösung konnte 50 mg Dibromanisidin isoliert werden, das aus Gasolin umkristallisiert den Schmelzpunkt 80,5° besaß.

Um dem Einwand zu begegnen, das Dibromanisidin könne als Bromhydrat von Anfang an im Niederschlag enthalten gewesen sein, wurde ein anderer Versuch in der Weise modifiziert, daß nur die Hälfte des Niederschlags in Chloroform gebracht, die andere aber sofort in stark gekühltem Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurde. Während aus dem Rückstand der Chloroformlösung wieder eine ansehnliche Menge der dibromierten Base gewonnen wurde, enthielt der reduzierte Anteil nur äußerst geringe Spuren davon. Zieht man in Betracht, daß bei der Manipulation mit dem labilen primären Bromid die Kernwanderung des Broms sich nicht ganz vermeiden lassen wird, so läßt das Resultat dieser indirekten Methode den berechtigten Schluß auf das Vorhandensein eines primären Brom-Additionsprodukts zu. Vielleicht wird die Fortsetzung dieser Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen die Isolierung des Primärprodukts in noch größerer Menge erlauben.

In wäßriger Lösung.

Wenn man die Oxydation von p-Anisidin in schwach saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läßt, entsteht, wie auch mit anderen Oxydationsmitteln, ein rotvioletter Farbstoff, der bei der Reduktion kein Anisidin, sondern eine mehrmolekulare Leukobase liefert und wahrscheinlich mit dem auch in indifferenter Lösung erhaltenen Farbkörper zusammenhängt. Um den Nachweis zu erbringen, daß das bei niederer Temperatur anfänglich gebildete rein indigoblaue Produkt das gesuchte primäre Additionsprodukt



sei, gelangte wieder die indirekte Methode der quantitativen Reduktion zweier gleichbehandelter Lösungen zur Anwendung, von denen die eine zwei Minuten nach der Bromierung, die andere aber erst nach einer Stunde reduziert wurde. In beiden Fällen war alles Brom verbraucht. Um in Gegenwart chinoider Verbindungen diese Prüfung auszuführen, wurden zu der mineralsauren Lösung einige Tropfen Natriumacetatlösung gegeben. Jodkaliumstärkepapier wird so nur bei überschüssigem Brom gebläut.

Zu zwei Portionen von je 0,5 g Anisidin, in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure gelöst — die Lösung wurde auf 200 ccm verdünnt — tropft man unter Kühlung im Kältegemisch aus einer Bürette 16 ccm einer 2,1 prozentigen wäßrigen Bromlösung zu. Versuch I wurde nach zwei Minuten, II nach einer Stunde durch Einwerfen von Zinkstaub reduziert. Die so entfärbten Lösungen wurden durch Absaugen vom Zinkstaub befreit, Natronlauge im Ueberschuß zugefügt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die scharf getrockneten Aetherlösungen versetzte man dann in tarierten Soxhletkölbchen mit ätherischer Salzsäure, goß nach erfolgter

Klärung den Aether von dem auskristallisierten Chlorhydrat ab und trocknete das Salz im Vakuum über Kali und Schwefelsäure.

Erhalten wurden so:

bei I 0,3468 g Chlorhydrat = 0,2665 g Anisidin
II 0,2760 g „ = 0,2122 g „ .

Eine Wiederholung des Versuchs gab ein ähnliches Verhältnis der isolierten Salzmengen.

Prüft man die Erscheinungen der Oxydation näher, so fällt zuerst die Verschiedenheit der Bildung des violetten Farbstoffs in bezug auf seine Menge auf. Seine Entstehung wird am meisten von essigsaurer Lösung begünstigt, während sie in mineralsaurer Lösung nur bei einer ungenügenden Brommenge (weniger als zwei Atome) zu beobachten ist. Eine mit Bromwasser in Gegenwart von Natriumacetat oxydierte essigsaure Lösung von p-Anisidin zeigt eine völlige Umsetzung der Base in den Farbstoff, der sich nach kurzem Stehen zu braunen in Alkali unlöslichen Flocken zersetzt. Die zweite ungleich interessantere Erscheinung ist das Auftreten von Chinon in großer Menge, besonders in der mineralsauren Lösung. Hier findet also die auffallend leichte Abspaltung der Methylgruppe statt. Die Chinonbildung läßt sich fast bis zur theoretisch erreichbaren Grenze steigern, wenn man unter sonst gleichen Verhältnissen bei guter Kühlung die Oxydation möglichst rasch und vollständig vor sich gehen läßt.

0,5 g Anisidin wurden mit 0,18 g Salzsäure (2,5 ccm 7prozentiger Säure) in 150 ccm Wasser in Lösung gebracht und unter 0° gekühlt; dazu wurden dann aus einer Bürette 23,5 ccm 3,1prozentiges Bromwasser (zwei Atome Brom = 22,8 ccm) rasch zugegeben. Die anfänglich blauviolette Lösung verlor nach kurzem Stehen ihre Farbe bis auf einen schwach rötlich gelben Ton, war ganz hell und enthielt kein freies Brom mehr. Die Untersuchung ergab außer Chinon nur noch bromwasserstoffsaures Ammon und freien Bromwasserstoff; auf die Isolierung des aus der Methoxylgruppe entstandenen Methylalkohols wurde verzichtet. Die Titration des

nach Zugabe von angesäuerter Jodkaliumlösung frei gemachten Jods zeigte die nahezu theoretisch mögliche Menge von Chinon (97 %) an.

Um für die Chinonbestimmungen möglichst zuverlässige Resultate zu erlangen, wurde folgende genügend genaue Methode der Chinonbestimmung ausgearbeitet. Sie gründet sich auf die quantitative Oxydation von Hydrochinon durch Jod bei Anwesenheit von Natriumbikarbonat. Bei einem Versuch brauchte 0,1 g Hydrochinon 18 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung, das sind 99 % der Theorie. Da beim Ansäuern das gebildete Chinon wieder quantitativ Jod frei macht, welches direkt mit Thiosulfat titriert werden kann, so ist eine unmittelbare Kontrolle der ersten Bestimmung möglich.

Bei einer solchen Chinonbestimmung wird das in Lösung befindliche Chinon mit wenig Zinkstaub reduziert, die farblose Lösung durch Filtrieren vom Zinkstaub befreit und nach Zufügen eines kleinen Ueberschusses an Bikarbonat mit $^1/_{10}$ n Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator titriert.

Um ganz sicher zu sein, daß bei dieser Bestimmungsart nur Chinon und nicht auch andere chinoide basische Verbindungen mitgetroffen werden, äthert man die ursprüngliche Lösung acht- bis zehnmal aus und schüttelt im Scheidetrichter mit wenig verdünnter Essigsäure und Zinkstaub, den man in mehreren kleinen Portionen zugibt, kräftig durch, bis alles farblos geworden ist oder eine bleibende Färbung nicht weiter zurückgeht. Hierauf wird der Aether direkt auf dem Wasserbad abdestilliert, die wäßrige Lösung filtriert und wie oben ihr Gehalt an Hydrochinon bestimmt.

Die nachstehenden genauen Werte wurden mit reinen Chinonlösungen erhalten:

0,148 g Chinon verbr. 27,5 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung und 27,4 ccm $^1/_{10}$ n Thiosulfatlösung entspr. 0,148 g Chinon. 0,118 g Chinon verbr. 21,8 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung und 21,4 ccm $^1/_{10}$ n Thiosulfatlösung entspr. 0,117 bezw. 0,115 g Chinon. 0,179 g Chinon verbr. 33,4 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung, das entspricht 0,180 g Chinon, also 100,6 % der Theorie.

Die Methode verliert etwas an Schärfe, wenn dem Chinon andere Substanzen beigemengt sind, die neben dem Hydrochinon auch von Jod oxydiert werden; infolgedessen zeigen sich in den unten aufgeführten praktischen Bestimmungen meist kleine Differenzen im Verbrauch von Jod und Thiosulfatlösung.

Der Rechnung wurden stets die niedrigeren Werte der zweiten Titration mit Thiosulfat zugrunde gelegt.

Auch die von Valeur eingeführte Titrationsart des Chinons mit schwefliger Säure gibt selbst für Aetherlösungen scharfe Werte, wenn man das in saurer Lösung freigemachte Jod durch einen kleinen Ueberschuß von $^1/_{10}$ n SO_2 Lösung reduziert, die wäßrige Lösung abläßt und den Aether mit wenig Sodalösung ausschüttelt, die man dann der sauren Lösung zufügt.

Das von 0,208 g Chinon freigemachte Jod verbrauchte zur Reduktion 45 ccm $^1/_{10}$ n SO_2 Lösung: zum Zurücktitrieren des Ueberschusses waren 6,3 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung erforderlich. Gefunden demnach 0,2089 g Chinon.

Für die quantitativ durchgeführten Oxydationsversuche des Anisidins mit Bromwasser wurde die Base in Mengen von 0,2—0,5 g in einem geringen Ueberschuß verdünnter Salzsäure ($1^1/_5$ Mol.) gelöst und in der Verdünnung auf 200—300 ccm unter intensiver Kühlung mit gesättigtem Bromwasser, entsprechend zwei Atome Brom, ziemlich rasch oxydiert. Die Lösung erhält sich bis zum Schluß schwach rötlich, die Reaktion ist schon 3—5 Minuten nach der Zugabe von Brom völlig beendet. Von den drei folgenden Chinonbestimmungen ist die erste nach der oben angegebenen Methode direkt, die zweite nach dem Ausäthern ausgeführt worden; bei der dritten wurde nach dem Ausäthern das Valeursche Verfahren angewandt.

Anisidin		ccm Thiosulfat	gr Chinon	% der Theorie
0,200 g	32,1 ccm $^1/_{10}$ n Jodlösung	31,9	0,1723	98,1
0,200 g	30,8 „ „ „ „	30,3	0,1636	93,2
0,300 g	47,6 „ „ „ „		0,257	97,7

Während, wie gesagt, bei der Oxydation von Anisidin mit zwei Atomen Brom in mineralsaurer Lösung so gut wie gar nichts von dem violetten Farbstoff entsteht, tritt er neben dem Chinon bei Einwirkung von nur ein Atom Brom in beträchtlicher Menge auf; aus diesem Grund mußte bei der quantitativen Untersuchung weniger Chinon gefunden werden, was sich bestätigte.

0,5 g Anisidin wurden unter sonst gleichen Versuchsbedingungen durch ein Atom Brom zu 0,156 g Chinon, anstatt 0,219 g, oxydiert.

Bewirkt man die Oxydation mit Eisenchlorid, so tritt, wie in essigsaurer Lösung, die Chinonbildung gegenüber der Farbstoffbildung stark in den Hintergrund.

Zur Feststellung, daß bei der Hydrolyse der Methoxylgruppe kein Brommethyl entstanden sein konnte, daß also zwei Moleküle HBr gebildet sein mußten, wurden 0,2 g Anisidin in 20 ccm $^1/_{10}$ n Salzsäure gelöst (ber. 16,3 ccm), auf 100 ccm verdünnt und dann unter Kühlung mit 8,5 ccm 3,1prozentiger Bromlösung oxydiert. Bei der nachfolgenden Titration mit $^1/_{10}$ n Natronlänge wurden 37 ccm bis zur Neutralisation verbraucht (Prüfung mit Lackmuspapier), während sich 36,7 ccm berechnen; ein zweiter gleicher Versuch ergab einen Verbrauch von 37,8 ccm.

Um ein Analogon zu dem später beim Dimethylanisidin behandelten p-Dimethylaminophenol für Anisidin zu haben, wurde auch das p-Amidophenol zu Oxydationsversuchen herangezogen. Von Willstätter und Dorogi[1]) war schon gezeigt worden, daß p-Amidophenol bei längerer Einwirkung von Chromsäure in 25prozentiger Schwefelsäure quantitativ zu Chinon oxydiert wird.

Mit Brom erreicht man diese Oxydation schon nach 1—2 Minuten; die Reaktionsbedingungen waren dabei wie beim Anisidin gewählt. Fügt man zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats unter Kühlung ein Molekül Bromwasser, so erhält man nach vorhergehender kaum merklicher Violettfärbung und Abscheidung eines farb-

[1]) Vgl. S. 16.

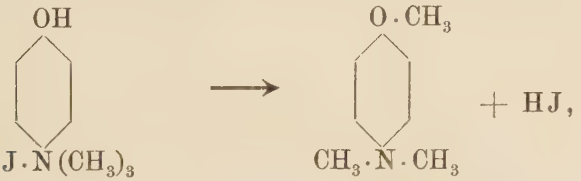
losen Niederschlags eine klare, im ersten Augenblick so gut wie farblose Lösung, die aber schon nach zwei Minuten goldgelb wird und stark nach Chinon riecht. Die analytischen Bestimmungen zeigten, daß schon innerhalb dieses kurzen Zeitraums alles Amidophenol zum Chinon abgebaut war.

salzsaures p-Amido-phenol	$^1/_{10}$ n Jod	$^1/_{10}$ n Thiosulfat	Chinon	% der Theorie
0,400 g	54,8 ccm	54,5 ccm	0,294 g	99
0,206 „	28,5 „	27,9 „	0,151 „	98,7
0,193 „ (ausgeäthert)	25,0 „	21,2 „	0,131 „	91,6

Für die Erklärung dieses Abbaus muß der im theoretischen Teil beschriebene Weg über das Chinonmonimin O: :NH als Grundlage dienen.

p-Dimethylanisidin.

Darstellung. P. Grieß[1]) gewann p-Dimethylanisidin zuerst gelegentlich der trockenen Destillation der quartären Base des p-Trimethylphenol-ammoniumjodids:



doch anscheinend nur in geringer Menge, weil sich keine Analysenzahlen für diese Base vorfinden, sondern nur der etwas zu niedere Schmelzpunkt angegeben ist (48°). Ich benutzte für die Darstellung als Ausgangsmaterial käufliches p-Anisidin, welches durch Eintragen in Dimethylsulfat in das dimethylierte Anisidin verwandelt

[1]) Ber. 13, 249 [1880].

wurde, und zwar in zwei Phasen derart, daß erst ein Mol. Gew. Dimethylsulfat vollständig mit dem Anisidin in Reaktion trat und nach deren Beendigung ein zweites Molekül Dimethylsulfat zur Einwirkung gelangte. Die anfangs nicht befriedigende Ausbeute hatte die reichliche Bildung der quartären Ammoniumbase zur Ursache, ein Uebelstand, der sich durch Destillation des quartären Salzes mit Natron beseitigen ließ, was erheblich zu einer lukrativen Ausarbeitung der Methode beitrug.

p-Anisidin wird nicht zu rasch in die einfach molekulare Menge Dimethylsulfat unter Schütteln eingetragen und nach Beendigung der Reaktion ein zweites Molekül Dimethylsulfat zugefügt, wonach das Gemisch eine Stunde auf 120° erhalten wird. Nach Zufügen von Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion trennt man den, das quartäre Salz enthaltenden wäßrigen Teil ab und behandelt die ölige Schicht mit dem halben Gewicht Essigsäureanhydrid zur Bindung des Monomethylanisidins. Die schwach essigsaure Lösung wird im Dampfstrom behandelt und die Dimethylbase aus dem schwach alkalisch gemachten Destillat durch Absaugen gewonnen. Der bei der Abscheidung der öligen Amine verbleibende wäßrige Teil wird stark eingedampft und mit einem genügenden Zusatz von festem Natron, am besten in einer kupfernen Retorte, der Destillation unterworfen. Dabei findet glatte Spaltung der quartären Base in Dimethylanisidin und Methylalkohol statt.

Das rohe Dimethylanisidin wird nach zweimaligem Umkristallisieren aus 60prozentigem Alkohol in Form farbloser, glänzender Blätter gewonnen, die von schwachem charakteristischem Amingeruch etwas an Dimethylanilin erinnern. Schmelzp. 49°.

0,1601 g Subst.: 0,4214 g CO_2, 0,1268 g H_2O.
0,1638 g Subst.: 13,4 ccm N (15°, 722 mm).
$C_9H_{13}ON$. Ber. C 71,52, H 8,60, N 9,27.
Gef. C 71,78, H 8,86, N 9,09.

Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, nur sehr gering in Wasser.

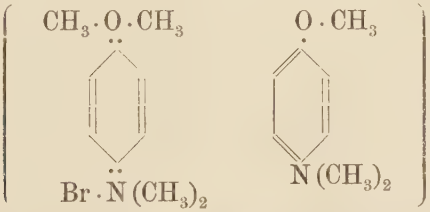
p-Dimethylanisidin und Brom.

Im indifferenten Lösungsmittel.

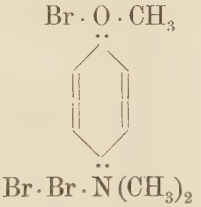
Läßt man Brom auf Dimethylanisidin bei tiefer Temperatur, beispielsweise in Chloroform einwirken, so können zwei aufeinander folgende und gut zu unterscheidende Reaktionsstufen beobachtet werden.

Schon beim ersten Tropfen entsteht eine feurig rote Färbung, welche sich mit wachsender Brommenge zu großer Intensität steigert, die ihren Höhepunkt erreicht, wenn das in Reaktion getretene Brom etwa einem Atomgewicht entspricht. Tritt dann ohne Unterbrechung weiteres Brom zu, so geht die Färbung auffallend zurück, bis zu einem Punkt, bei dem die Ausscheidung eines grünen glänzenden Körpers einsetzt, eine Erscheinung, die weiter dauert, bis etwa drei Atomgewichte Brom zugegeben worden sind, von wo ab dann ohne weitere Veränderungen freies Brom in der Lösung auftritt.

Um die im theoretischen Teil gemachten Annahmen zu wiederholen, hat man im roten Salz das merichinoide Bromid



vor sich, während die grüne Verbindung als das grüne Perbromid



aufgefaßt werden muß.

Unterbricht man nach Zugabe von ein Atom Brom die Oxydation, so tritt baldiger Umschlag der roten Farbe in blau ein und, wenn der Lösung von Chloroform Benzol beigemengt war, eine massenhafte Ausscheidung bromwasserstoffsauren Dimethylanisidins, die noch mit einer reichlichen Entwicklung von Formaldehyd verbunden ist. Es gelingt deshalb nicht, das rote, Farbstoffcharakter tragende Salz zu isolieren, eben wegen dieser rasch verlaufenden inneren Oxydation, bei welcher fast alles Brom als Bromwasserstoff das Molekül zu verlassen scheint. Verdunstet man die filtrierte blaue Lösung, so hinterbleibt ein Oel von stechendem Geruch; die anfängliche Vermutung, daß darin ein sekundäres Amin, etwa Monomethylanisidin, enthalten sei, wurde durch einen Acetylierungsversuch von negativem Erfolg hinfällig.

Interessanter gestaltete sich die Untersuchung des grünen kristallisierten Produkts, das drei Atome Brom zu seiner Bildung beansprucht. Zu seiner Darstellung erwiesen sich nachstehende Verhältnisse am zweckmäßigsten:

Zu einer Lösung von 2 g Dimethylanisidin in 15 ccm Chloroform werden bei —15° durch einen Tropftrichter 3 g Brom in 8 ccm kaltem Chloroform ziemlich rasch unter Schütteln zugetropft. Erst färbt sich die Lösung tief rot, dann beginnt plötzlich die kristallisierte Abscheidung des Perbromids, das rasch auf das Saugfilter gebracht wird. Waschflüssigkeiten sind gekühltes Chloroform, Chloroform-Benzol, reines Benzol und zuletzt Gasolin. Nach raschem Trocknen auf Thon im Vakuum für die Dauer von zehn Minuten stellt der Körper prächtig kristallisierte dunkelgrüne Blättchen von hohem Glanz dar, unter dem Mikroskop undurchsichtige Aggregate von Prismen, die frisch bereitet geruchlos sind und scharf bei 49—50° schmelzen. Man gewinnt so ca. 2—2,5 g. Nach einer halben Stunde werden die Kristalle klebrig, entwickeln viel Formaldehyd und verwandeln sich bald in eine lehmbraune zähe Masse. Dieses Verhalten zwang dazu, die Analysensubstanzen nur eine Viertelstunde im Vakuum zu trocknen.

0,2093 g Subst.: 0,2130 g CO_2, 0,0659 g H_2O.
0,2147 g Subst.: 7,6 ccm N (20°, 710,5 mm).
0,1912 g Subst.: 6,8 ccm N (18°, 717,5 mm).
0,2847 g Subst.: 0,4092 g Ag Br.

$C_9H_{13}ON \cdot Br_3$. Ber. C 27,62, H 3,32, N 3,58, Br 61,38.
Gef. C 27,75, H 3,52, N 3,78, Br 61,16.
N 3,82.

Auch mit Antimonpentachlorid gelang es in Benzol-Gasolinmischung nach anfänglich feurig gelbroter Lösung einen kristallisierten Körper von starkem Bronzeglanz zur Abscheidung zu bringen. Er war schwer löslich in Wasser und ging in Chloroform nach einiger Zeit mit blauer Farbe in Lösung.

In gepulvertem Zustand ist das Bromid braungrün, in Lösung besitzt es eine gelbrote Farbe. Eine ähnliche Farbverschiedenheit beobachtete Piccard[1]) bei dem von ihm beschriebenen merichinoiden Salz des Dimethyl-p-phenylendiamins. Von kaltem Aceton wird das Bromid in beträchtlicher Menge mit gelblich ziegelroter Farbe aufgenommen, in geringem Maße von Wasser und Alhohol, bei denen das Gelb mehr hervortritt. Chloroform löst nur Spuren des Körpers, Benzol, Aether und Petroläther verhalten sich ganz indifferent.

Die Lösungen sind auch in der Kälte nur von geringer Haltbarkeit, bald tritt Zersetzung unter Farbumschlag in blau ein, der besonders durch Entfernen der freien Mineralsäure mit Natriumacetat begünstigt wird.

Zur quantitativen Reduktion wurden zwei Portionen des Bromids benützt, von denen die eine, kleinere, der Brombestimmung, die andere zur Isolierung des Amins diente.

I. 0,2 g des Perbromids vom Schmelzp. 49° wurde unter starker Kühlung in eine Suspension von Zinkstaub in Alkohol mit wenig Eisessig gebracht und möglichst schnell verrieben, wobei nur Spuren einer Blaufärbung auftreten. Nach Verdünnen mit Wasser und Entfernen

[1]) Ber. 42, 4340 [1909].

des freien Amins wurde der Bromgehalt der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

II. 0,7 g des gleichen Bromids wurden in gleicher Weise behandelt mit dem Unterschied, daß hier das Dianisylamin möglichst quantitativ ausgeäthert wurde. Im trockenen Aether wurde die Base als Chlorid mit ätherischer Salzsäure gefällt.

I. 0,2 g Subst.: 0,2899 g Ag Br.
Ber. 61,38 % Br. Gef. 61,68 % Br.

II. 0,7 g Subst.: 0,3549 g Chlorid = 0,2851 g Base.
Ber. Base 38,62 %. Gef. Base 40,7 %.

Dieses Verhältnis von drei Atomen Brom auf ein Molekül Dimethylanisidin dürfte die oben angegebene Konstitution des Perbromids mit drei Atomen Brom als sicher erscheinen lassen.

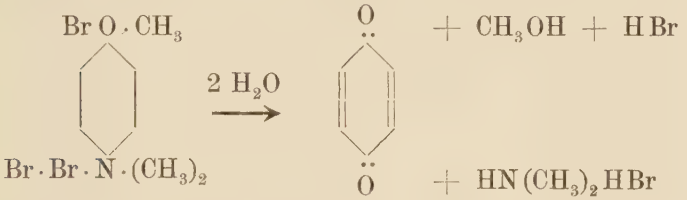
Leider waren die Bestimmungen des Oxydationswerts, des aktiven Broms, von keinem befriedigenden Ergebnis. Trotz aller Sorgfalt war der beste gefundene Wert 52 %, statt des berechneten von 61,38 %, was der großen Zersetzlichkeit und geringen Löslichkeit zuzuschreiben ist.

Ueberläßt man das Perbromid der Selbstzersetzung im Vakuum, so tritt Gewichtsverlust durch Entweichen von Formaldehyd ein; 0,3019 g Bromid verloren 0,0461 g an Gewicht.

0,9 g Perbromid in 10 ccm Chloroform eingetragen, zersetzten sich nach ca. 50 Minuten vollkommen. Die Substanz ist dann gänzlich mit honiggelber Farbe, mit der auch bei trockener Zersetzung reichlichen Formaldehydentwicklung, in Lösung gegangen. Der Eindampfrückstand war, abgesehen von spurenweisem Auftreten des Bromhydrats der Base, nicht kristallisiert und von öliger Konsistenz bei gelber Farbe. In Wasser löste er sich salzartig unter Blaufärbung, die nicht lange anhielt. Das Ergebnis der Reduktion brachte diesen Körper noch in nahe Beziehung zum Dimethylanisidin, indem 85 % der Theorie an Amin regeneriert werden konnten. 1,1 g des Perbromids wurden deshalb der Selbstzersetzung überlassen und dann der gesamte Ein-

dampfrückstand mit Zinkstaub-Eisessig bei —15° reduziert, ausgeäthert und mit ätherischer Salzsäure 0,45 g Dimethylanisidinchlorhydrat gefällt, entsprechend 85% der im Ausgangsmaterial vorhanden gewesenen Menge.

Uebersichtlicher geht die Zersetzung in Wasser vor sich. Auch hier ist sie schon nach einer Stunde unter Farbumschlag von Rot in Gelb, aber ohne Formaldehydbildung, beendet. In der gelben Lösung lassen sich reines Chinon, bromwasserstoffsaures Dimethylamin, freier Bromwasserstoff und wahrscheinlich Methylalkohol nebeneinander bequem nachweisen, freies Brom fehlt. Dieser Befund deutet auf die glatte Abspaltung semizyklisch gebundener Gruppen durch Hydrolyse hin, wie das oben beim Anisidin selbst der Fall war.



Das dritte Brom dient jedenfalls zur teilweisen Oxydation des Methylalkohols.

Die Zersetzungserscheinungen in Wasser wurden quantitativ verfolgt, indem zwei Versuche mit je 0,5 g grünem Perbromid in 25 ccm Wasser bei Zimmertemperatur 24 Stunden sich selbst überlassen blieben. In der gelben Lösung hatten sich anfangs wenig gelbe Flocken angesammelt, die später wieder in Lösung gingen. Bei einem anderen Versuch isoliert, erwiesen sie sich identisch mit dem weiter unten beschriebenen Perbromid des Dimethyl-p-aminophenols. Im ersten Versuch wurde das Chinon durch Titration des von ihm ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmt und statt der berechneten Menge von 0,138 g 0,126 g Chinon nachgewiesen. Andere Bestimmungen bezogen sich auf die beim Anisidin benützte Methode, bei der das Chinon vorher ausgeäthert wird. Es ergaben so 0,365 g Perbromid 0,100 g Chinon (ber. 0,099 g) und bei Anwendung

schwefliger Säure 0,526 g Perbromid 0,150 g Chinon (ber. 0,146 g).

Im zweiten Versuch wurde das Chinon erst durch Ausäthern entfernt und durch den Schmelzpunkt geprüft. Der wäßrige Teil hinterließ auf dem Wasserbad 0,150 g Dimethylamin-Bromhydrat statt der berechneten 0,161 g, entsprechend 93 % der Theorie. Ein zur Identifizierung des Dimethylamins mit einer Bromidmenge von 2 g unternommener Zersetzungsversuch wurde zur Entfernung des Chinons mit Wasserdampf behandelt, dann nach Alkalischmachen der bisher sauren Lösung das Amin gleichfalls im Dampfstrom in eine mit 5 % Salzsäure beschickte Vorlage übergetrieben. Der kristallisierte Rückstand dieser Salzlösung von ca. 0,4 g wurde nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zur Herstellung des in Alkohol schwer löslichen Platinchloriddoppelsalzes benutzt, das ebenso wie ein Vergleichspräparat bei 214,5° schmolz.

0,0284 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0173 g Platin.

$(C_2H_7N)_2 \cdot PtCl_6H_2$. Ber. Pt 38,94. Gef. 39,08.

Oxydation in wäßriger Lösung.

Wie beim p-Anisidin ist auch bei seinem Dimethylderivat die Reaktionsgeschwindigkeit der oxydativen Umwandlungen in wäßriger Lösung sehr groß. In Chloroformlösung wurde das Bromhydrat des Dimethylanisidins nicht mehr angegriffen, wohl mangels des trennenden Einflusses einer Hydrolyse, wobei dann Stickstoff und Säure so innig verbunden bleiben, daß bei dieser Art der Absättigung keine Basizität mehr für Brom übrig bleibt. In wäßriger Lösung beginnt dagegen sofort die Reaktion mit der teilweise frei existierenden Base, die den Angriffspunkt für das Brom bietet.

Die Bromierungen waren erst in essigsaurer Lösung vorgenommen worden; durch Anwesenheit von Natriumacetat war dafür gesorgt, daß keine freie Mineralsäure auftreten konnte. Als Oxydationsmittel diente 3,2prozentiges Bromwasser, von dem 8,4 ccm einem Atom-

gewicht Brom entsprachen und das bei einer Temperatur von 0° zur Einwirkung gelangte.

Unter diesen Bedingungen war das Reaktionsbild folgendes.

Gleich nach dem ersten Zutropfen des Bromwassers machte sich eine ähnlich feurigrote Farberscheinung geltend, wie sie auch den Beginn der Bromierung in Chloroform kennzeichnet; sie hält sich unverändert, bis zwei Atomgewichte Brom verbraucht sind.

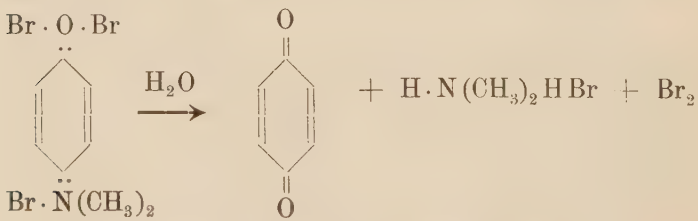
Diese Rotfärbung, zum Teil wohl von einem merichinoiden Komplex herrührend, gehört aber der Hauptsache nach schon weiter verändertem Dimethylanisidin an, wie die unten angeführten Reduktionsversuche zu erkennen geben. Unterbricht in diesem Stadium (zwei Atome Brom) die Oxydation, dann beginnt bald eine tiefe Blaufärbung, die zu dem früher beschriebenen Körper in Beziehung gebracht werden muß; ich vermute, daß in dem nicht näher untersuchten Farbstoff ein dimolekulares Polymerisationsprodukt vorliegt.

Diese Vorgänge wurden quantitativ verfolgt in vier Oxydations- und Reduktionsversuchen, von denen zwei mit je einem Atom Brom, die beiden andern mit je zwei Atomen Brom behandelt wurden und die unter sich wieder verschieden waren in der Zeit bis zur erfolgten Reduktion.

	Angew. Dimethyl-anisidin	Brom	Zeit bis zur Reduktion	Farbe	Regeneriertes Chlor-hydrat	Regeneriertes freies Amin
I	0,5 g	1 At.	3 Min.	rot	0,420 g	0,343 g
II	0,5 „	1 „	75 „	blau	0,394 „	0,317 „
III	0,5 „	2 „	3 „	rot	0,167 „	0,134 „
IV	0,5 „	2 „	75 „	blau	0,057 „	0,046 „

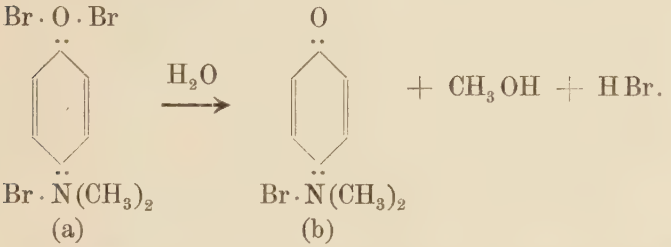
Besonders bei den Versuchen mit zwei Atomen Brom tritt ein Unterschied zwischen den Mengen zurückgewonnener Dimethylanisidinbase deutlich hervor, ein Hinweis auf das Vorhandensein des primären Oxoniumsalzes in der frisch oxydierten roten Lösung. Andererseits läßt die geringe Menge regenerierter Base den

Schluß zu, daß bereits der rote Körper im wesentlichen nicht mehr der Reihe des p-Anisidins angehört, wie gleich gezeigt werden soll. Fährt man nämlich gleich anfänglich mit dem Bromzusatz über ein Molekül hinaus fort, so beginnt die Ausscheidung eines gelben kristallinen Körpers, die anhält, bis etwa zwei Molekül Brom verbraucht sind. Damit ist ein Endzustand in der Bromaddition erreicht, denn von dem Punkt ab tritt in der Lösung freies Brom ohne weitere Veränderung auf. Die gelbe Fällung, die leicht isolierbar ist und sich ziemlich beständig erweist, trägt nach einer weiter unten beschriebenen Analyse drei Atome Brom am Molekül addiert. Mit Zinkstaub-Eisessig ließ sie sich glatt zum p-Dimethylamidophenol reduzieren unter intermediär auftretender Rotfärbung. Diese konnte noch deutlicher beobachtet werden, wenn der gelbe Körper mit Zinkstaubwasser oder mit einer essigsauren Dimethylanisidinlösung geschüttelt wurde; die rote Lösung zeigte nach einiger Zeit die gleichen Veränderungen, wie sie auch die anfängliche rote Oxydationslösung aufwies. Damit konnte die Substanz als das Perbromid des p-Dimethylamidophenols aufgefaßt werden, wenn man außer der leichten Abgabe des Perbroms noch in Betracht zog, daß der Körper beim Stehen in Wasser zu Chinon, bromwasserstoffsaurem Dimethylamin und freiem Brom zerfällt:



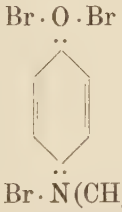
Dieses Ergebnis legte nun sofort die Frage vor, in welchem Stadium der Oxydation die Anisidinreihe verlassen, also die Methoxylgruppe abgespalten wird. Die Antwort lag in dem Resultat der sofortigen Reduktion des roten Oxydationsprodukts mit ein Molekül Brom. Schon hier wird das fehlende Dimethylanisidin als p-Di-

methylamidophenol vorgefunden und damit ist auch die, bei den vergleichenden Reduktionen erhaltene, verhältnismäßig geringe Menge der regenerierten Base erklärlich. Hier tritt daher als erste scharf nachzuweisende Veränderung in allen Fällen die von oben bekannte hydrolytische Aufspaltung der tertiären Oxoniumgruppe in Kraft:



(a) (b)

Dieses rote chinoide Moniumsalz (b) geht nun unter Aufnahme zweier weiterer Bromatome in das gelbe Perbromid



über. Diese Resultate erlaubten, den Abbau zum Chinon in der im theoretischen Teil gegebenen Weise darzustellen.

An dieser Stelle sei noch nachgetragen, daß das blaue Farbsalz aus der roten anfänglichen Oxydationslösung mit zwei Atomen Brom sich nicht mehr direkt vom Dimethyl-p-amidophenol herleiten läßt. Seine Reduktion führte vielmehr zu einer gelben Leukobase, deren Konstitutionsvermittlung nicht mehr in den Rahmen der vorliegenden Untersuchungen aufgenommen werden konnte.

Mit dem Uebergang des p-Dimethylanisidins in Dimethyl-p-amidophenol ist auch eine bequeme prä-

parative Methode für die Herstellung gegeben. Man führt die Bromierung am besten in schwach salzsaurer Lösung unter Kühlung durch, bis keine Fällung mehr eintritt (in mineralsaurer Lösung entsteht der blaue Farbstoff nicht), saugt dann ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether und trocknet im Vakuum.

Die für die die folgende Analyse noch in essigsaurer Lösung hergestellte Substanz enthielt noch etwas blauen Farbstoff, der sich dabei nicht umgehen ließ, und da ein Umkristallisieren nicht möglich ist, mußte die Substanz in diesem Zustand analysiert werden. Sie schmolz bei 85° und hielt sich kaum einen Tag unverändert.

0,1707 g Subst.: 0,2501 g Ag Br.
$C_8H_{10}ONBr_3$. Ber. Br 63,83. Gef. Br 62,35.

Das Perbromid spaltet, wie oben angeführt, sein Perbrom leicht ab. Deshalb läßt sich die Reduktion zum Dimethyl-p-amidophenol glatt bewirken, sogar schweflige Säure führt zum Ziel. Voraussetzung ist dabei das Arbeiten unter guter Kühlung. Am besten trägt man das Perbromid in die kalte Suspension von Zinkstaub in verdünnter Essigsäure ein und sorgt dafür, daß durch Reiben die Umsetzung möglichst rasch von statten geht und keine Blaufärbung auftritt. Die vorübergehende Rotfärbung (Moniminsalz) gehört zum normalen Gang der Reduktion. Nachdem die entfärbte Lösung mit genügend Soda versetzt ist, wird mit Aether das Phenol ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und hinterbleibt beim Abdunsten als braungefärbte Kristallmasse. Man reinigt das Produkt durch Kristallisation aus Ligroin, besser noch in der Weise, daß man in wenig Aether löst und bis zur beginnenden Trübung niedrig siedenden Petroläther zusetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Phenol in farblosen, vierseitigen Prismen ab, die sich beim Aufbewahren bald bräunlich anfärben. Das so gewonnene p-Dimethylamidophenol schmilzt bei 78°.

0,285 g Subst.: 25,6 ccm N (17°, 724 mm).
$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10,21. Gef. N 9,93.

Ein nach dem Verfahren v. Pechmann[1]) dargestelltes Präparat schmolz gleichfalls bei 78°, die Mischprobe bei 78°.

Zum weiteren Vergleich wurden sowohl aus dem durch Reduktion erhaltenen als aus dem nach v. Pechmann dargestellten p-Dimethylamidophenol mit Brom die Perbromide hergestellt. Beide lieferten bei einem Verbrauch von fast genau vier Atomen Brom, reines bei 90° schmelzendes Perbromid.

Darin liegt auch der scharfe Beweis für die chinoide Struktur des Perbromids, indem die Bildung des Imoniumbromids + HBr zwei Atome Brom, die Weiteroxydation zwei Perbromatome beansprucht. Aus 0,5 g Dimethylaminophenol wurden 1,3 g reines Perbromid erhalten, während sich 1,38 berechnen.

0,1414 g Subst.: 0,2103 g AgBr.

$C_8H_{10}ONBr_3$. Ber. Br 63,87. Gef. Br 63,41.

Wie schon im theoretischen Teil angegeben, konnte bei keiner der Zersetzungen, weder beim Perbromid des Dimethylanisidins, noch bei dem des p-Dimethylamidophenols, eine Wanderung des Broms in den Kern angetroffen werden.

Zweiter Teil.

Oxydation von Diphenylhydrazin.

Das zu den folgenden Versuchen benützte asymmetrische Diphenylhydrazin wurde nach den Angaben von E. Fischer[2]) aus Diphenylamin in guter Ausbeute gewonnen; die Reduktion des Nitrosamins wurde, von der Vorschrift etwas abweichend, mit Zinkstaub-Eisessig in einer Alkoholäthermischung vorgenommen.

Als Oxydationslösung diente eine zehnprozentige Hypochloritlösung, die in jeweiligen Mengen von ein Liter dargestellt, beim Aufbewahren im Eisschrank sich

[1]) Ber. 32, 3682 Anm. [1899].
[2]) Ann. d. Chem. 190, 174.

mehrere Tage aufbewahren ließ. Ihr Gehalt wurde vor dem Gebrauch titrimetrisch bestimmt.

Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat.

Von reinem salzsaurem Diphenylhydrazin wurden jeweils mehrere Liter einer kalt gesättigten Lösung hergestellt, die etwa $^1/_{10}$ n war, also im Liter 20 g enthielt und pro Liter mit 15 ccm siebenprozentiger Salzsäure versetzt wurde. Die Oxydation geschah literweise in einem Filtrierstutzen, der in einer Kältemischung stand. Wenn die Temperatur auf 0° gesunken war, wurde tropfenweise unter ständiger Turbinenrührung durch den hohlen Rührer 125 ccm einer $^1/_1$ n Natriumhypochloritlösung ($1^1/_4$ Molekül) zugesetzt. Beim ersten Einwirken der Oxydationslösung war das Auftreten einer braungelben Trübung zu bemerken, die sofort der violetten Färbung wich; dabei entwickelte sich deutlich Stickstoff. Nach einiger Zeit schieden sich dann Farbstoff und Tetrazen als äußerst voluminöses Gemenge ab, das dann nach beendeter Oxydation auf einer geräumigen Nutsche von der nur schwach blau gefärbten wäßrigen Lösung abgesondert wurde, um nach einmaligem Waschen mit Wasser möglichst trocken gesaugt zu werden. Hierauf wurde der Niederschlag in einer gekühlten Porzellanschale mit wenig absolutem Alkohol angerieben, wodurch das Wasser möglichst entfernt wird, ohne daß nennenswerte Verluste an Farbstoff eintreten. Nachdem die wertlose Wasser und Diphenylamin enthaltende Lösung durch Absaugen entfernt war, wurde die Behandlung mit wenig absolutem Alkohol in der Kälte mehrmals wiederholt und dabei jedesmal abgesaugt. Dadurch gelang die Trennung von dem feinpulverig abgeschiedenen Tetraphenyl-Tetrazen fast vollständig, das so in guter Ausbeute noch etwas Farbstoff enthaltend, abgesondert erhalten wird. Die vereinigten alkoholischen Filtrate von intensiver Farbe wurden dann in einem großen Ueberschuß eisgekühlten

und schwach angesäuerten Wassers verrührt, der Farbstoff ausgesalzen, abgesaugt und über Kalischwefelsäure scharf getrocknet.

Zur weiteren Reinigung löste man den Farbstoff in möglichst wenig absolutem Alkohol, wobei gelindes Erwärmen nichts schadete, und filtrierte die Lösung in einen Erlenmeyerkolben, in dem sie nach dem Abkühlen mit dem doppelten Volum absoluten Aethers überschichtet einige Stunden sich selbst überlassen blieb. Von dem schmierigen Niederschlag, der unter anderm auch noch Tetrazen enthielt, wurde abfiltriert und das Filtrat vorsichtig im Lauf einiger Stunden mit dem dreifachen Volum über Natrium getrockneten Gasolins überschichtet, wobei durch Reiben die Kristallisation unterstützt werden mußte. Impfmaterial war bei der trägen Kristallisationstendenz von großem Vorteil. Der so abgeschiedene Farbstoff ließ sich leicht filtrieren und stellte nach Waschen und Trocknen kurze spießige Kristalle von lebhaft grünem Bronzeglanz dar, die nach zweimal wiederholtem Umfällen den Schmelzpunkt 147° aufwiesen. Ausbeute aus 20 g Diphenylhydrazin ca. 2—3 g.

Wie die ersten der angeführten Elementaranalysen zeigen, ist das so erhaltene Präparat selbst nach mehrmaligem Umfällen noch nicht ganz rein; die völlig einheitliche Verbindung konnte nur durch Zufall bei einer besonders schönen Kristallisation in schönen Kristallen erhalten werden.

0,1564 g Subst.: 0,4168 g CO_2, 0,0757 g H_2O.
0,1319 g Subst.: 0,3514 g CO_2, 0,0684 g H_2O.
0,0495 g Subst.: 0,1349 g CO_2, 0,0259 g H_2O.
0,0601 g Subst.: 6 ccm N (22°, 713 mm).
0,1431 g Subst.: 13,8 ccm N (16,5°, 711 mm).
0,1496 g Subst.: 15,9 ccm N (21°, 714,5 mm).
0,0730 g Subst.: 0,0279 g Ag Cl.
0,1396 g Subst.: 0,0499 g Ag Cl.

$C_{24}H_{19}H_3 \cdot HCl$.

Ber. C 74,8 H 5,2
Gef. C 72.68, 72,65, 74,32. H 5,96, 5,8, 5,85.
Ber. N 10,91 Ber. Cl 9,22
Gef. N 10,6, 10,6, 11,35. Gef. Cl 9,45, 8,83.

Der Farbstoff ist spielend löslich in Chloroform, leicht in den Alkoholen, Aceton, Eisessig, weniger in Benzol, mäßig in Wasser, unlöslich in Aether und Gasolin. In reinem Zustand ist er auch in Lösung lange Zeit haltbar. Seine Färbungen auf tannierter Baumwolle sind von schön violettroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief grünstichig blau (saures Sulfat), auf Wasserzusatz wird wieder das unveränderte rotviolette Salz gebildet; auch in der Hitze ist der Farbstoff gegen Mineralsäure beständig, indem selbst nach längerem Kochen kein Chinon erhalten wird. Dagegen tritt nach und nach Diphenylamin auf, was daher rührt, daß Chinon und gleichzeitig entstehendes Diphenylhydrazin miteinander in Reaktion treten (Hydrochinon, Diphenylamin, Stickstoff). Dagegen treten sogleich reichliche Mengen von Chinon auf, beim Schütteln des Farbstoffs in 20prozentiger Schwefelsäure mit Bleidioxyd. Die Base des Chinon-anil-diphenylhydrazons konnte in amorphem Zustand als rotbraunes Pulver erhalten werden, das zerrieben intensiv grünen Metallglanz zeigt. Aus ihrer rotbraunen ätherischen Lösung kann schon mit $^1/_{100}$ n Salzsäure der Farbstoff fast völlig ausgeschüttelt werden; dagegen wird aus der neutralen Lösung des Salzes beim Schütteln mit Aether infolge geringer Hydrolyse der Aether schwach rotbraun angefärbt. Mit Essigsäure gibt die Base kein farbiges Salz. Die meisten Salze des Farbstoffs (Sulfat, Nitrat, Jodid, Pikrat) sind in Wasser schwer löslich, ebenso die Doppelsalze des Chlorhydrats mit $ZnCl_2$, $FeCl_3$; sie zeigen alle geringe Neigung zur Kristallisation. Das Spektrum des Farbstoffs zeigt Durchlässigkeit für Rot und Violett, während die mittleren Strahlengattungen vollkommen absorbiert werden; typische Banden sind nicht erkennbar. Die stark verdünnte Lösung gleicht im Farbton vollkommen einer alkalischen Phenolphtaleinlösung. Die koloristische Intensität dieses chinoid festgelegten Amino-azofarbstoffs[1]) ist überraschend groß; sie entspricht in alkoholischer Lösung etwa dem 2,6fachen von der des Methylvioletts.

[1]) Vgl. J. Thiele, Ber. 36, 3965 [1903]; Hantzsch und Hilscher, Ber. 41, 1174 [1905].

Die Reduktion zu Diphenylamin und p-Amidodiphenylamin mit Zinkstaub-Eisessig in der Kälte führt ohne Zwischenfärbungen zu der höchst labilen Leukobase, die auch in Wasserstoffatmosphäre nur wenige Minuten existenzfähig ist und an der Luft lebhafte Autoxydation zeigt; dann tritt Spaltung des Moleküls in Diphenylamin und p-Amidodiphenylamin ein.

Verwendet man zur Reduktion Zinnchlorür, dann tritt die Leukobase überhaupt nicht mehr auf, sondern die Reaktion führt glatt zu den beiden Spaltstücken. Diese Methode wurde zur quantitativen Reduktion herangezogen. Nachteilig wirkte die große Empfindlichkeit des p-Amido-diphenylamins und die Löslichkeit des Zinnchlorürs in Aether.

0,4 g Farbstoffchlorhydrat in wenig Alkohol gelöst wurden tropfenweise zu einer Lösung von 2 g Zinnchlorür in wenig konzentrierter Salzsäure gegeben, wobei glatte Reduktion stattfindet. Nach Wasserzusatz wird das Gemisch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether nach dem Trocknen verdampft. Der Rückstand wurde mit sehr verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, das nach dem Erkalten auskristallisierende Diphenylamin abgesaugt, getrocknet und aus Gasolin umkristallisiert, 0,133 g.

Die Identifizierung geschah außer der charakteristischen gelbgrünen Färbung in salzsaurer Lösung mit $FeCl_3$ durch Herstellung des Nitrosamins vom Schmelzpunkt 67° gegen 68° des aus reinem Diphenylamin erhaltenen Nitrosamins; Mischprobe 67°.

Der ausgeätherte wäßrige Teil der Reduktionslösung wurde mit dem wäßrig salzsauren Filtrat des ausgeschiedenen Diphenylamins vereint, und nach Zusatz von Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion gleichfalls ausgeäthert. Der Aetherrückstand bestand aus 0,188 g p-Amido-diphenylamin.

Zum Vergleich wurde synthetisch gewonnenes p-Amidodiphenylamin vom Schmelzp. 72° herangezogen. Der Schmelzpunkt des Amins aus der Reduktionslösung lag bei 72—73°, derjenige der Mischprobe bei 72°. Auch die Schmelzpunkte beider Chlorhydrate wurden geprüft;

der des synthetischen lag bei 248°, des durch Reduktion erhaltenen bei 246°.

Beide Chlorhydrate zeigten in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid gleiche Farbumschläge von Carmoisinrot bis grün (Emeraldin) in gleichen Zeiten.

Bei der Reduktion war also das Verhältnis der regenerierten Amine 0,133 g (Diphenylamin, Mol.-Gew. 169) zu 0,188 g (p-Amido-diphenylamin, Mol.-Gew. 184); bei einem anderen Reduktionsversuch wurden aus 0,388 g Farbstoff 0,279 g p-Amido-diphenylamin isoliert. Die durch verschiedene unvermeidliche Fehlerquellen beeinträchtigten Resultate der quantitativen Reduktion lassen trotzdem erkennen, daß beide Amine am Farbstoff im Verhältnis von 1 Mol. : 1 Mol. beteiligt sind.

Zur Bestimmung des Oxydationswertes mit Zinnchlorür wurde die Titration im Wasserstoffstrom vorgenommen und dabei die alkoholische Farbstofflösung von bekanntem Gehalt zu einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Titer getropft. Eine Fehlerquelle besitzt diese Methode in der Oxydation des entstehenden p-Amidodiphenylamins durch den neu hinzutretenden Farbstoff; dabei wird etwas Emeraldin gebildet.

I. 0,1482 g Farbstoff wurden zu 25 ccm in Alkohol gelöst und aus einer Bürette tropfenweise zu 5 ccm einer 1/5 n Zinnchlorürlösung gegeben. Schwaches Erwärmen war vorteilhaft. Verbraucht waren 19,5 ccm der Farbstofflösung zu 5 ccm einer 1/5 n $SnCl_2$ Lösung gegeben. Schwaches Erwärmen war von Vorteil. Verbraucht waren 19,5 ccm Farbstofflösung. 0,1156 g Farbstoff verbr. 5 ccm 1/5 n $SnCl_2$, berechnet 5,9 ccm.

II. 0,1998 g Farbstoff zu 25 ccm in Alkohol gelöst, in 6 ccm $SnCl_2$ 1/5 n getropft. Verbraucht waren 17,05 ccm der Farbstofflösung.

0,136 g Farbstoff verbr. 6 ccm 1/5 n $SnCl_2$, berechnet 7 ccm.

Umlagerung zu Emeraldin.

0,3 g reines Farbstoff-Chlorhydrat wurden in 20 ccm Chloroform gelöst, filtriert und mit 1 ccm ätherischer Salzsäure versetzt in einem zugestopften Kölbchen sich

selbst überlassen. Entgegen früheren Beobachtungen mit unreinem Material vollzog sich die Umlagerung sehr langsam. Erst nach 48 Stunden zeigte sich eine grüne kristallinische Ausscheidung bei noch stark tingierender Lösung. Das so entstandene grüne Emeraldin-Chlorhydrat löst sich verhältnismäßig leicht in den Alkoholen, nicht in Chloroform, Benzol, Aether, Gasolin. Die alkoholische Lösung des salzsauren Emeraldins nach Verdünnen mit Wasser gibt mit wenig Ammoniak versetzt die blaue Base. Sie ist leicht löslich in Aceton und Chloroform mit violetter Farbe, schwer in den Kohlenwasserstoffen Benzol, Hexan mit roter Farbe. Die rote Benzollösung wird mit Alkohol blaustichig.

Chinonanil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat aus Tetraphenyl-hydrazin (Diphenyl-hydroxylamin) und salzsaurem Diphenyl-hydrazin.

Die im theoretischen Teil angegebene Synthese des Farbstoffs unter Zuhilfenahme der Säurespaltung des Tetraphenyl-hydrazins geschieht nach folgender Methode.

3 g Tetraphenyl-hydrazin werden mit 1,4 g salzsaurem Diphenyl-hydrazin in der Reibschale bis zur Homogenität verrieben. Die gepulverte Substanz wird dann in Portionen von 0,5 g in einem weiten Reagenzglas unter tüchtigem Rühren mit 6 ccm Eisessig in Reaktion gebracht und 8—10 Minuten auf einer Temperatur von 60° gehalten. Nach kurzer Zeit schon setzt eine rotviolette Färbung ein, die sich im Verlauf der angegebenen Zeit zu außerordentlicher Intensität steigert. Nach Abkühlen in Eis wird die Farbstofflösung von den nicht in Reaktion getretenen Aminen durch Absaugen getrennt. Die vereinigten Filtrate rührt man in einen großen Ueberschuß von kaltem Wasser und bringt den Farbstoff mit Kochsalz zur Abscheidung. Das scharf getrocknete Rohprodukt wird mit Aether zur Entfernung des Diphenylamins behandelt und, wie dies oben beschrieben ist, durch Umfällen aus Alkohol-Aether, Aether-Gasolin gereinigt. Das so erhaltene Produkt, das in ganz guter Ausbeute entsteht, gleicht nach jeder Hinsicht dem durch Oxydation von

Diphenyl-hydrazin erhaltenen Farbstoff; zur Sicherheit wurde noch ein Teil davon reduziert zu Diphenyl-hydrazin und p-Amidodiphenyl-hydrazin; beide Basen wurden wie oben scharf an ihren charakteristischen Reaktionen nachgewiesen.

Ueber den blauen Farbstoff aus Chinonanil und salzsaurem Diphenylhydrazin.

Von allen aromatischen Aminen und Hydrazinen reagieren unter den von mir gewählten Bedingungen nur die Diarylhydrazine mit Chinon unter Farbstoffbildung. Und zwar findet die Reaktion mit der freien Base gar nicht, mit dem Salz aber schon bei tiefer Temperatur momentan statt. So lassen sich mit allen Diarylhydrazinen auch den p-substituierten äußerst intensive, violette bis blaue Farbstoffe erhalten; genauer untersucht wurde nur der einfachste dieser Reihe.

Zu seiner Darstellung gibt man in einen großen Scheidetrichter zu einer eiskalten Lösung von 6,5 g salzsaurem Diphenylhydrazin ($^3/_{100}$ Mol.) in 2 Liter Wasser + 15 ccm 7 prozentiger Salzsäure 5,5 g Chinonanil, gelöst in 500 ccm Aether. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein und ist bei kräftigem Schütteln nach 5—10 Minuten beendet. Man läßt eine Stunde lang absitzen, trennt die tiefviolette Lösung von der Aetherschicht, in der die feinen Flocken des Tetraphenyltetrazens suspendiert sind, befreit durch Zugabe von wenig reinem Kochsalz (30—50 g) von der Trübung, die das äußerst fein verteilte Tetrazen verursacht, saugt ab, nachdem eine Probe ein klares Filtrat ergeben hat, und salzt dann den Farbstoff mit mehr Chlornatrium aus. Durch nochmaliges Lösen dieses Produkts in destilliertem, schwach angesäuertem Wasser und nochmaliges Aussalzen wird der Farbstoff so in fein kristallinischen, metallglänzenden Flocken gewonnen, die nach dem Absaugen mit Aether und wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Da der Farbstoff in der ursprünglichen Lösung ziemlich rasch in ein unlösliches, grünes, emeraldinartiges Produkt verwandelt wird, muß die Operation in einem Zug ausgeführt werden.

Von dem nicht weiter gereinigten Farbsalz, das noch geringe Beimengungen von Chlornatrium enthielt, gaben (abzüglich der Asche)

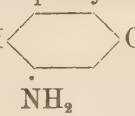
0,0813 g Subst.: 0,2129 gr CO_2, 0,0389 g H_2O.
0,1596 g Subst.: 14,45 ccm N (19°, 717,5 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3 . HCl$.
Ber. C 71,82, H 4,98, N 10,45.
Gef. C 71,42, H 5,35, N 9,99.

Die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen dieses p-Oxy-o-chinonanil-diphenyl-hydrazon-Chlorhydrats sind denen des oben beschriebenen Farbstoffs sehr ähnlich. Nur ist die Löslichkeit in Wasser bedeutend größer und die Lösungsfarbe viel blaustichiger, beinahe dem Kristallviolett ähnlich. Mit Ammoniak oder Soda wird die feurig braunrote Base erhalten, die sich in Natronlauge mit prächtig violetter Farbe löst. Es liegt damit ein amphoterer Farbstoff vor mit nahezu gleicher Farbe der beiden Salzformen; das Alkalisalz ist etwas blaustichiger und zeigt im Gegensatz zum Säuresalz ein schwach ausgeprägtes Absorptionsband an der Grenze von Rot und Gelb. Aus diesem amphoteren Charakter des Farbstoffs, der für die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe von einigem Interesse zu sein scheint, geht mit Sicherheit hervor, daß das Säuresalz wie oben angenommen ortho-chinoide Konstitution besitzt.

Die Bestimmung des Oxydationswerts geschah unter den gleichen Bedingungen wie oben angegeben.

Von 0,4 g Farbstoff gelöst zu 50 ccm in Alkohol verbrauchten 0,126 g Farbstoff 5 ccm 1/5 n $SnCl_2$ Lösung, anstatt der berechneten 6 ccm. Bei einem andern Versuch verbrauchten 0,096 g Farbstoff 4 ccm 1/5 n $SnCl_2$, anstatt 4,8 ccm.

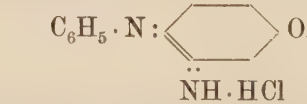
Die Produkte der Reduktion sind Diphenylamin und p-Oxy-o-amidodiphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH$  OH.

Man läßt die konzentrierte, alkoholische Lösung des Farbstoffs (4 g) in eine salzsaure Zinnchlorürlösung (8 g $SnCl_2$ in 25 ccm 20prozentiger Salzsäure) unter Kühlung mit Wasser bis zur Entfärbung einfließen. Durch Wasserüberschuß wird Diphenylamin vermischt mit seinem Chlorhydrat in feinen Blättchen ausgefällt. Dann verdampft man den Alkohol im Vakuum, saugt vom Diphenylamin ab, entzinnt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff und setzt aus dem Filtrat vom Schwefelzinn durch Natriumsulfit (zur Verhütung der Autoxydation) und feste Soda die Base in Freiheit. Da sie in Wasser merklich löslich ist, salzt man mit Kochsalz aus und gewinnt so die Verbindung in kristallisierter Form in etwa der gleichen Menge, wie das Diphenylamin. Zur Reinigung wird aus Alkohol, zur Analyse nochmals aus Xylol umkristallisiert. Die Base bildet haltbare, farblose Blätter; sie schmilzt unter Dunkelfärbung bei 170—171°; eine Bräunung beginnt schon von 160° ab.

0,1585 g Subst.: 0,4176 g CO_2, 0,0863 g H_2O.
0,1260 g Subst.: 16,1 ccm N (16°, 708 mm).
0,1049 g Subst.: 13,6 ccm N (19°, 717,5 mm).
$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. C 72,00, H 6,00, N 14,00.
Gef. C 71,86, H 6,09, N 14,06, 14,30.

Die Base ist ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Methylalkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol, Xylol, mäßig in Wasser.

Von Säuren und Alkalien wird sie gleichermaßen gelöst und unterliegt in beiden Lösungen der Autoxydation zu blauen Farbstoffen. Auch hier hat also das Oxydationsprodukt den Charakter eines amphoteren Farbstoffs. Es ist wahrscheinlich, daß ihm die einfache Struktur:



zukommt, da es eine auffallende Aehnlichkeit mit einem Oxydationsprodukt des p-Amidophenols besitzt, das vor

einiger Zeit von Willstätter und Piccard[1]) beschrieben worden ist. Die Leukobase dieses Farbstoffs unterscheidet sich von der des oben beschriebenen blauen Farbstoffs nur durch das Mehr einer Hydroxylgruppe, die wahrscheinlich in der para-Stellung des freien Benzolkerns sitzt. Oxydationsmittel oxydieren das Produkt in saurer und alkalischer Lösung zu Farbstoffen; das Säuresalz ist mehr blau, das Alkalisalz mehr rotviolett.

Kondensation bei der Darstellung von Chinonanil, Dianilido-benzochinon-anil.

Bei der Darstellung von Chinonanil aus p-Oxy-diphenylamin nach der schönen Methode v. Bandrowskys[2]) konnte eine eigentümliche Kondensation beobachtet werden. Die Ursache muß in einem nicht einwandfreien Ausgangsmaterial (p-Oxy-diphenylamin) und möglicherweise der Anwesenheit von Wasser zuzuschreiben sein, welches nach den Angaben des Entdeckers das Chinonanil bei der Einwirkung in der Wärme zersetzt. Bei einer präparativen Darstellung des Chinonanils verwandelte sich das Imin im Verlauf einer halben Stunde unter Braunfärbung vollständig in ein kristallinisches Produkt, das nach dem Absaugen in seinen Reaktionen durchaus mit dem Dianilido-benzochinon-anil von Schunk und Marchlewsky[3]) übereinstimmt. Die braunen Kristalle hatten den Schmelzpunkt von ca. 202° (anstatt 203° des reinen Körpers).

0,1456 g Subst.: 0,4185 g CO_2, 0,0664 g H_2O.
0,1555 g Subst.: 16,0 ccm N (16°, 718,5 mm).
0,1420 g Subst.: 15,1 ccm N (16°, 700 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber. C 78,89, H 5,20, N 11,50.
Gef. C 78,39, H 5,10, N 11,49, 11,56.

[1]) Ber. 42, 1906 [1909].
[2]) Mon. f. Chem. 9, 134 [1888].
[3]) Ber. 25, 3574 [1892].

Anhang.

Farbige Additionsprodukte der behandelten Amine mit Chinon.

Im Lauf der Untersuchungen über die Oxydation des Anisidins wurden folgende Chinhydronbildungen festgestellt.

Chinon mit:

p-Anisidin	ohne Lösungsmittel in der Wärme rotviolett, beim Abkühlen, wie auch in Alkohol, geht die Färbung zurück.
p-Dimethyl-anisidin	unter Wasser geschmolzen tief blaue Verbindung; geht beim Erkalten in ein farbloses, kristallisiertes Produkt über.
p-Dianisyl-amin	färbt sich in Benzollösung tief blau.
p-Ditolylamin	trocken erwärmt violette Farberscheinung, die in Benzol verschwindet.
Diphenylamin	in Benzollösung braunrotes Chinhydron.
p-Tritolylamin	in Benzol violettrot.
p-Trianisyl-amin	in Benzol blaugrünes Produkt.
Triphenylamin	trocken geschmolzen roter Körper, der in Benzol verschwindet.
Tetratolyl-hydrazin	reagiert nicht.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Robert Wecker, geboren zu Heilbronn a. N. am 30. Dezember 1884, besuchte daselbst das Gymnasium bis zur Untersekunda, dann drei Jahre, bis zur Maturität, die dortige Oberrealschule. Im Herbst 1903 bezog ich die Technische Hochschule in Stuttgart als Studierender der Chemie, von wo ich nach dreijährigem Studium und Ablegung der Verbands- und Diplomexamina nach Ulm übersiedelte, um dort meiner Einjährigen-Dienstpflicht zu genügen. Seit Herbst 1907 war ich als Studierender der Chemie an der Münchener Universität.